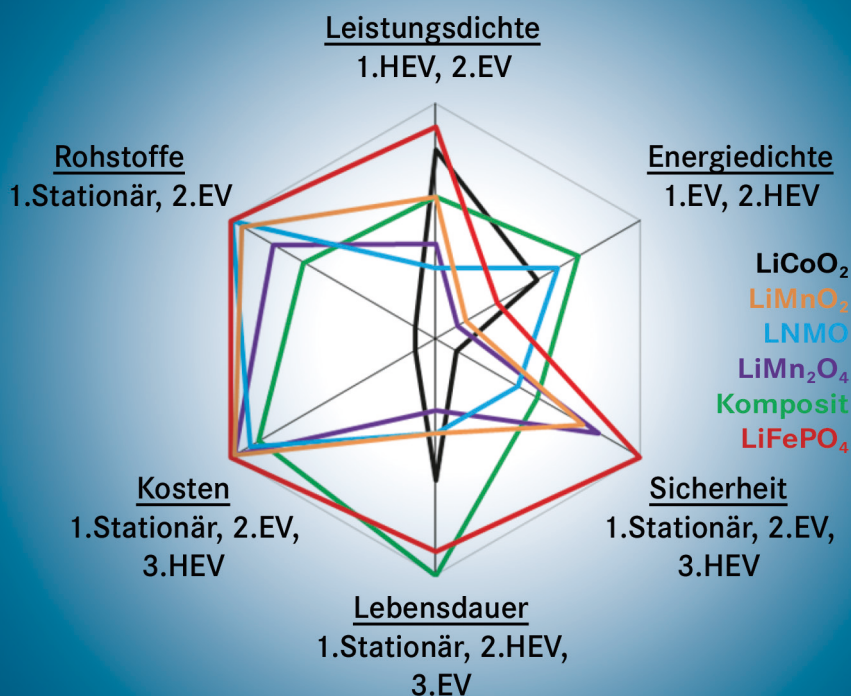


Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen: Benchmarking und experimentelle Umsetzung

Timm Bergholz



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 275
ISBN 978-3-95806-071-5

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen: Benchmarking und experimentelle Umsetzung

Timm Bergholz

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 275

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-071-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 275

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-071-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen: Benchmarking und experimentelle Umsetzung

von Timm Bergholz

Kurzfassung

Um die Emission anthropogener Treibhausgase zu reduzieren, bedarf es der Umstellung der elektrischen Energieerzeugung auf regenerative Energieträger und der Elektrifizierung des Transportsektors. Um dies zu verwirklichen, ist es unerlässlich, neue elektrochemischer Speicher einzuführen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, ein Modell zu entwickeln, um das applikationsspezifische Potential von Lithiumbatterien und deren Komponenten bewerten zu können. Zudem werden vordringliche Forschungsschwerpunkte abgeleitet und die identifizierten Arbeitsfelder präparativ bearbeitet.

Der Arbeitsansatz basiert auf der Entwicklung eines Benchmarkingmodells, das eine Bewertung von Anoden, Kathoden, Elektrolyten und Passivkomponenten in Lithiumbatterien für die Anwendung in batterieelektrischen und hybridelektrischen Fahrzeugen und einem stationären Photovoltaik-Speichersystem zulässt. Auf Grundlage einer Literaturstudie werden für die Anforderungen: Energiedichte, Leistungsdichte, Sicherheit, Lebensdauer, Kosten und Rohstoffbedarf limitierende Kennwerte für die Komponenten definiert und anschließend für die Bewertung verwendet.

Das entwickelte Benchmarkingmodell lässt eine applikationsspezifische, systematische und quantitative Bewertung der betrachteten Komponenten zu. Demnach sind Schwefelkathoden bezüglich ihrer Sicherheitseigenschaften und der volumetrischen Energiedichte ungeeignet für die berücksichtigten Applikationen. Lithium- und Zinnanoden sowie die Co- und Ni-basierten Kathoden: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ können aufgrund ihrer Sicherheitseigenschaften in den betrachteten Anwendungen nicht eingesetzt werden. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist aufgrund der geringen Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren als Anode ungeeignet für stationäre Systeme. Organische beziehungsweise anorganische Festelektrolyte sind aufgrund der geringen Leitfähigkeiten beziehungsweise der Ausbildung von Kontaktwiderständen bei der Zyklierung nicht für den Einsatz in großskalierten Zellen geeignet. Kombinationen aus Siliziumanoden mit Hochkapazitäts- oder Hochvoltkathoden ermöglichen eine Verdopplung der Energiedichte im Vergleich zu derzeitigen Systemen für batterieelektrische Fahrzeuge. Zellen mit Graphitanoden weisen eine im Vergleich zu Siliziumanoden verringerte Energiedichte, jedoch eine erhöhte Lebensdauer auf. Zellkonzepten auf Basis von LiFePO_4 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wird eine hohe Leistungsdichte, in Kombination mit hohen Sicherheits- und Lebensdauerbewertungen für Batterien in hybrid-elektrischen Fahrzeugen zugeordnet. Der Einsatz von TiO_2 -Anoden und LiFePO_4 -Kathoden in lebensdauer-, rohstoff- und kostenoptimierten Zellen wird für stationäre Systeme identifiziert.

Die Degradation neuer Hochvoltkathoden mit konventionellen Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate ist bislang nicht hinreichend untersucht. Durch die experimentelle Bestätigung eines hergeleiteten Alterungsmodells kann gezeigt werden, dass sobald ein Elektrolyt thermodynamisch instabil gegenüber dem Potential der Kathode ist, die Elektrolyt-oxidation auch nach der Bildung von Oberflächenschichten durch eine diffusionskontrollierte Kinetik berücksichtigt werden muss. Der Einsatz hochvoltstabiler Elektrolyte ist unerlässlich, um sowohl die Lebensdauer als auch die Sicherheitskennwerte von Hochvoltkathoden zu optimieren. Die Charakterisierung von Elektrolyten auf Basis neuer ionischer Flüssigkeiten mit einem 5-Cyanotrazolidanion lässt die Bewertung des Systems anhand des entwickelten Modells zu. Diese zeigt, dass die Verbindungsklasse vergleichsweise hohe Leistungsdichte- und Sicherheitskennwerte aufweist und ein ausreichendes anodisches Stabilitätsfenster für den Einsatz mit Hochvoltkathoden zeigt.

Lithium Batteries for stationary and mobile Applications: Benchmarking and experimental Implementation

by Timm Bergholz

Abstract

In order to reduce the anthropogenic greenhouse gas emission, a conversion of the electric energy supply towards renewable energies is mandatory. Therefore it is necessary to introduce novel electrochemical energy storages. The development of a model which evaluates the application specific potential of lithium batteries and their components is the goal of this work. Additionally, the most promising research areas are to be derived and experimentally validated.

The work approach is based on the derivation of a benchmarking model, which enables an evaluation of anodes, cathodes, electrolytes and passive components used in lithium batteries for battery and hybrid electric vehicles as well as a stationary photovoltaic battery system. Based on an extensive literature study, limiting and accessible characteristics for the requirements: energy density, power density, safety, lifetime, costs and raw materials are defined for the different components. They build the fundament of the following benchmarking process.

The developed benchmarking model enables a systematic, quantitative and application specific evaluation of the considered components. Thus, the poor safety characteristics together with a comparably low volumetric energy density make sulfur cathodes unsuitable for all contemplated applications. Lithium and tin anodes as well as the Co and Ni based cathodes: LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ cannot be used as well, due to their insufficient safety properties. The anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is inapplicable in stationary systems because of its low cost and reserve evaluation factors. Organic respectively inorganic solid state electrolytes have a low ionic conductivity respectively a comparably high contact resistance during cycling. They are therefore not suited to be used in large scaled cells for the considered applications. An increase of the energy density of state of the art systems for battery electric vehicles by 100% is possible in cells based on silicon anodes together with high-capacity or high-voltage cathodes. Substitution of silicon with carbon anodes decreases the energy density, but increases the lifetime evaluation of resulting cells considerably. Cell concepts based on LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ promise a high power density in combination with a high safety and lifetime evaluation. They are therefore interesting candidates for batteries in hybrid electric vehicles. The application of TiO_2 anodes with LiFePO_4 cathodes in lifetime, raw material and cost optimized cells is most interesting for stationary systems.

The degradation process of conventional organic carbonate based electrolytes with high-voltage cathodes has not been completely understood, yet. Based on the experimental evaluation of a derived aging model, it is possible to show that the oxidation of the electrolyte has to be considered, if it is unstable against the cathode potential. The process has diffusion controlled kinetics and occurs even after the formation of the initial surface layers on the electrode. The utilization of electrolytes which are stable at high anodic potentials are suitable to increase both safety and lifetime of cells with high-voltage cathodes. The characterization of electrolytes based on novel ionic liquids with a 5-cyanotetrazolide anion enables their evaluation according to the derived benchmarking model. Thus, the electrolyte class offers comparably high power densities, safety evaluation factors and a sufficient anodic stability window for the application with high-voltage cathodes.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	2
1.2 Zielsetzung.....	3
1.3 Methodik	4
1.4 Gliederung der Arbeit	4
2 Theorie und Grundlagen.....	5
2.1 Lithium-Batterietechnologie	5
2.2 Thermodynamik	9
2.3 Kinetik	11
2.4 Ionischer Transport in flüssigen Elektrolyten	15
2.5 Definition der Begriffe.....	18
2.6 Benchmarking	20
2.6.1 Benchmarking elektrochemischer Speicher.....	20
2.6.2 Benchmarking von Lithiumbatteriekomponenten	22
3 Applikationsspezifische Bewertung elektrochemischer Speicher	24
3.1 Anforderungen	24
3.2 Applikationen.....	25
3.2.1 Batterieelektrisches Fahrzeug	26
3.2.2 Hybridelektrisches Fahrzeug	36
3.2.3 Stationäres autarkes Photovoltaik-Speichersystem	43
3.3 Elektrochemische Speicher	47
3.3.1 Bleibatterie	47
3.3.2 Nickelbatterie	49
3.3.3 Lithiumbatterie.....	50
3.3.4 Vanadium-Redoxflussbatterie	51
3.3.5 Natrium-Hochtemperaturbatterie	53
3.3.6 Zink-Luftbatterie	54
3.4 Bewertung durch Benchmarking.....	55
3.5 Zusammenfassung.....	60
4 Entwicklung eines Bewertungsmodells für Lithiumbatteriekomponenten	61
4.1 Energiedichte	61
4.1.1 Kathodenmaterialien	63
4.1.2 Anodenmaterialien	64
4.2 Leistungsdichte	66
4.2.1 Elektrodenaktivmaterialien	66

4.2.2	Elektrolyte	80
4.2.3	Passivkomponenten	94
4.3	Lebensdauer	96
4.3.1	Einfluss der Zellchemie	99
4.3.2	Kalendarische Alterung	104
4.3.3	Zyklische Alterung	109
4.3.4	Stand der Technik	115
4.3.5	Volumeneffekt	116
4.3.6	Bewertung	119
4.4	Sicherheit	121
4.4.1	Thermisch initiierte Nebenreaktionen	123
4.4.2	Elektrisch initiierte Nebenreaktionen	131
4.4.3	Schutzvorrichtungen und Entwicklung	131
4.4.4	Bewertung	135
4.5	Kostenbetrachtung	137
4.6	Rohstoffbetrachtung	140
4.7	Herleitung des Bewertungsmodells	143
4.7.1	Bewertung von Kathoden	143
4.7.2	Bewertung von Anoden	146
4.7.3	Bewertung von Elektrolyten	147
4.7.4	Bewertung von Stromkollektoren	149
5	Bewertung von Lithiumbatteriekomponenten	150
5.1	Interkalationskathoden	150
5.1.1	Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2)	150
5.1.2	Lithiumnickeloxid (LiNiO_2)	153
5.1.3	Lithiummanganoxid (LiMnO_2)	156
5.1.4	Abgeleitete Schichtverbindungen	159
5.1.5	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, NCA)	159
5.1.6	Lithiumnickelmangancobaltoxid ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, NMC)	161
5.1.7	Lithiummanganoxid-Lithiumcobaltnickeloxid ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, Komposit)	162
5.1.8	Lithiummanganspinell (LiMn_2O_4)	165
5.1.9	Lithiumnickelmanganspinell ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LNMO)	167
5.1.10	Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4)	169
5.1.11	Diskussion	173
5.2	Interkalationsanoden	180
5.2.1	Kohlenstoffbasierte Anoden	180
5.2.2	Solid Electrolyte Interface	181

5.2.3	Natürlicher Graphit	185
5.2.4	Mesokohlenstoff-Mikrokugeln (MCMB).....	186
5.2.5	Kohlenstoffnanoröhren (SwCNTs).....	187
5.2.6	Metalloxidbasierte Anoden	189
5.2.7	Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	189
5.2.8	Lithiumtitanoxid (TiO_2).....	191
5.2.9	Diskussion.....	193
5.3	Konversionselektroden.....	198
5.3.1	Schwefelkathode.....	199
5.3.2	Sauerstoffkathode	202
5.3.3	Eisen-(III)-oxidanode	205
5.3.4	Lithiummetallanode	206
5.3.5	Siliziumanode.....	207
5.3.6	Zinnanode	210
5.3.7	Diskussion.....	214
5.4	Elektrolyte	220
5.4.1	Lithiumleitsalze.....	221
5.4.2	Konventionelle organische Lösungsmitelektrolyte.....	228
5.4.3	Elektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten	232
5.4.4	Polymerfestelektrolyte	237
5.4.5	Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel.....	239
5.4.6	Polymergele auf Basis Ionischer Flüssigkeiten.....	241
5.4.7	Anorganische, amorphe Festelektrolyte	243
5.4.8	Anorganische, kristalline Festelektrolyte.....	245
5.4.9	Diskussion.....	249
5.5	Stromkollektoren	254
5.5.2	Kathodenstromkollektor.....	256
5.5.3	Anodenstromkollektor.....	260
5.5.4	Diskussion.....	265
5.6	Diskussion der Bewertung von Lithiumbatteriekomponenten.....	267
5.6.1	Bewertete Komponenten.....	267
5.6.2	Resultierende Zellsysteme	270
5.6.3	Herleitung von Forschungsschwerpunkten	277
6	Experimentelle Untersuchungen.....	279
6.1	Herleitung eines Alterungsmodells für Lithiumionenzellen	279
6.1.1	Degradation von LiBs.....	279
6.1.2	Korrelation zwischen SoH_Q und SoH_R	281
6.1.3	Alterung von Lithiumnickelmanganspinellkathoden ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$).....	286

6.1.4	Herleitung des Degradationsmodells für Hochvoltkathoden.....	293
6.1.5	Zusammenfassung.....	294
6.2	Charakterisierung neuer 5-Cyanotetrazolid basierter ionischer Flüssigkeiten	296
6.2.1	Cyanid basierte Ionische Flüssigkeiten.....	296
6.2.2	Experimentelle Durchführung.....	298
6.2.3	Thermische Charakterisierung	299
6.2.4	Elektrochemische Charakterisierung	301
6.2.5	Bewertung der charakterisierten 5-Cyanotetrazolid	
	basierten ionischen Flüssigkeiten.....	307
7	Zusammenfassung.....	309
8	Anhang.....	315
8.1	Verzeichnisse.....	315
8.1.1	Abbildungsverzeichnis.....	315
8.1.2	Tabellenverzeichnis.....	325
8.1.3	Abkürzungs- und Formelverzeichnis	327
8.2	Ergänzende Informationen	331
8.2.1	Bewertung elektrochemischer Speicher - Kapitel 3	331
8.2.2	Bewertungsmodell für Lithiumbatteriekomponenten - Kapitel 4	335
8.2.3	Bewertung von Lithiumbatteriekomponenten - Kapitel 5.....	341
9	Literaturverzeichnis	352
10	Danksagung	387

1 Einleitung

Der Wohlstand eines Landes wird häufig an seinem Energieverbrauch und dem damit verbundenen Ausstoß von Treibhausgasen (CO_2 , NO_x , CH_4 , ...) gemessen¹. Dies basiert auf der Tatsache, dass der Energiebedarf im Transportsektor sowie bei der Erzeugung elektrischer und thermischer Energie in den letzten zwei Jahrhunderten hauptsächlich aus der chemischen Energie von kohlenstoffbasierten Energierohstoffen gedeckt wurde. Es gibt eine Reihe von Gründen, die auf fossilen Ressourcen basierte Energieökonomie zu einer sogenannten regenerativen Energiewirtschaft hin zu ändern:

- die Stabilisierung des CO_2 -Atmosphärengehalts²,
- die Minimierung der anthropogenen Schadstoffemissionen in Ballungszentren,
- eine voraussichtliche Preissteigerung für Öl, Kohle und Gas³,
- die Unsicherheit über die tatsächlich vorhandenen Ressourcen,
- die Minimierung der Abhängigkeit von politisch instabilen Ländern,
- die Problematik der Lagerung von Abfällen und Sicherheitsproblemen von der nuklearen Energieerzeugung,
- eine starke öffentliche Sensibilisierung für alle genannten Fragestellungen
- und das technologische Potential, die Energiewirtschaft bis 2050 auf erneuerbare Energien umzustellen⁴.

Die regenerative Energiewirtschaft basiert hauptsächlich auf der Erzeugung von elektrischer Energie, ohne Treibhausgase zu erzeugen (Wind, Photovoltaik, et cetera). Diese ist eine universell einsetzbare Energieform, die sich mit hohen Wirkungsgraden beispielsweise in Licht, Wärme oder kinetische Energie umwandeln lässt. Neben der Umstellung der elektrischen Energieerzeugung ist die Elektrifizierung des Transportsektors unerlässlich, um die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren. Derzeit werden 40 % der weltweiten CO_2 -Emissionen durch Verbrennung von Öl verursacht, davon der Hauptteil im Transportsektor^{5-6(pp2-22)}.

Um diese Ziele im stationären Bereich und im Transportsektor zu verwirklichen, ist der Einsatz von Speichern für elektrische Energie notwendig^{7-8(pp145-182)}. Elektrochemische Speicher, vor allem Batterien, sind die einzigen Systeme, die im Transportsektor eine direkte Nutzung von elektrischer Energie ermöglichen. Zudem sind sie für den Einsatz in vielen stationären Anwendungen interessant. Die derzeit zum Einsatz kommenden Batterietypen sind etwa zur Hälfte nicht wiederaufladbar (Primärzellen). Ein Großteil der sekundären Batterien, die wiederaufladbar sind und auch als Akkumulatoren bezeichnet werden, basieren auf toxischen beziehungsweise kostenintensiven Elementen wie Pb oder Ni (Abbildung 1-oben)^{9(pp81-100)}. Um elektrochemische Speicher in zunehmendem Maße auch im Transport und im stationären Bereich einsetzen zu können, müssen diese weiterentwickelt werden¹⁰. Dabei sind die Reduktion der Kosten sowie die Erhöhung der Energie und Leistung pro Volumen und Masse des Speichers nur Beispiele der vielseitigen Optimierungsbedürfnisse. Lithiumionenbatterien (LiBs) machten im Jahr 2010 einen Marktanteil von etwa 15 % der produzierten Zellen aus (Abbildung 1-oben) und haben das größte Potential, diese Anforderungen zu erfüllen. Sie weisen die höchsten Energie- und Leistungsdichten elektrochemischer Speicher in Kombination mit geringen Selbstentladungsraten, einer hohen kalendarischen und zyklischen Lebensdauer und einem breiten Anwendungsbereich auf¹¹. Derzeitig werden sie hauptsächlich in portablen Applikationen wie Handys, Laptops oder sonstigen Anwendungen eingesetzt (Abbildung 1-unten)¹².

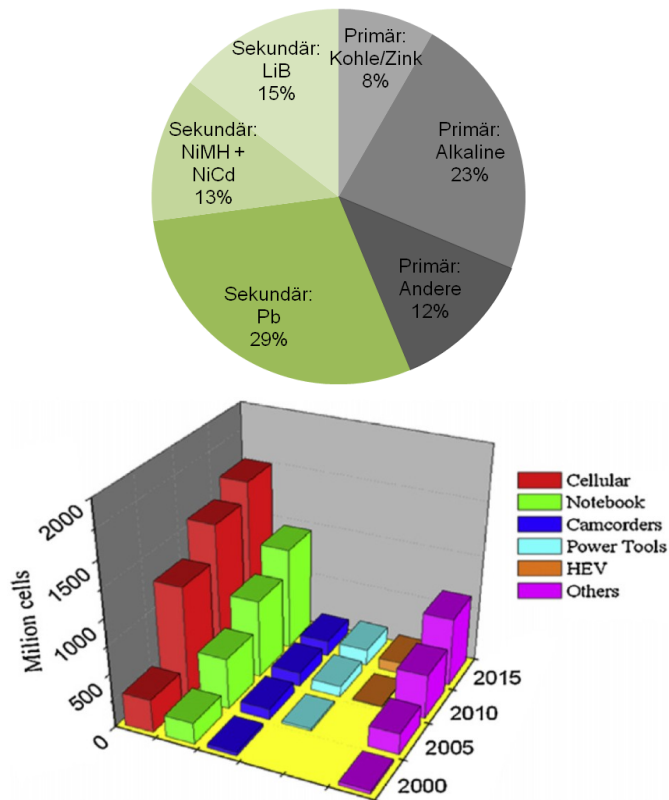


Abbildung 1: oben: Anteil der verschiedenen Batterietypen bezogen auf die Anzahl der produzierten Zellen im Jahr 2010^{9(pp81-100)}; unten: Verwendung von Lithiumbatterien zwischen den Jahren 2000 und 2010 und prognostizierter Wert für 2015¹².

1.1 Motivation

Die Vorteile von batterieelektrischen Fahrzeugen (EVs) gegenüber konventionellen Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren ergeben sich im Wesentlichen aufgrund einer erhöhten Effizienz und verringerter Emissionen (Lärm und Treibhausgase). Beide Argumente führten in der Geschichte des 20. Jahrhunderts (1900, 1992 und 1996), auch ohne die Notwendigkeit der Umstellung der Energiewirtschaft, zu Ansätzen, EVs in den breiten Markt einzuführen. Diese scheiterten durchweg, hauptsächlich aufgrund der geringen Reichweite der EVs, im Vergleich zu herkömmlichen Kfz^{13(pp35-59)}. Die geringen spezifischen Energien der verwendeten Pb- und NiMH-Akkumulatoren ermöglichten lediglich Wegstrecken von 20 bis 200 km¹⁴. In den letzten Jahren (2005 bis 2013) führte das Inkrafttreten des Kyoto Protokolls 2005 mit verschärften Regeln zum Ausstoß von CO₂¹⁵ zu einem erneuten Ansatz, EVs in den Markt zu integrieren¹⁶. In Verbindung mit der Entwicklung von LiBs wird dem Projekt ein hohes Potential zugeschrieben, da die Energie- und Leistungsdichten im Vergleich zu Pb- und NiMH-Akkumulatoren höher sind. Die Einführung der neuen Batterietechnologie führt in derzeitigen EVs zu Reichweiten von 100¹⁷ bis 400 km¹⁸. Neben einer weiteren Erhöhung des spezifischen Energiegehalts sind die Reduktion der Investitionskosten, eine reduzierte Ladezeit, ein erweiterter Temperaturbereich und eine verbesserte Sicherheit unerlässlich, um EVs gegenüber konventionellen Kfz konkurrenzfähig zu gestalten. Entsprechend wird die Entwicklung neuer Lithiumbatteriekonzepte, wie Lithiumionenbatterien mit energieoptimierten

Anoden und Hochvoltkathoden, oder Postlithiumionenbatterien mit Schwefel- oder Sauerstoffkathoden verfolgt⁵. Diese Ansätze führen jedoch im Allgemeinen zu einer reduzierten Lebensdauer und Leistungsdichte.

Ein weiterer Ansatz, die Effizienz herkömmlicher Fahrzeuge zu erhöhen, ist deren Hybridisierung mit Batterien. Zudem benötigen zukünftige Brennstoffzellenautos eine Hybridisierung mit elektrochemischen Speichern¹⁹. Während für EVs der Energiegehalt das Hauptkriterium darstellt, sind für hybridelektrische Fahrzeuge (HEVs) die Leistung der Zellen und eine ausreichende Lebensdauer entscheidend²⁰. Derzeitige HEVs basieren in der Regel auf überdimensionierten NiMH-Akkumulatoren²¹. Die zu große Auslegung ist notwendig, da die geforderte Peakleistung und Lebensdauer ansonsten nicht erreicht werden²². Die Einführung von LiBs in HEVs führt zu stark verringerten Batteriegrößen und somit zu reduzierten Leermassen der Automobile. Neue LiB-Technologien für HEVs erfordern vordringlich optimierte Leistungsdichten, eine höhere Lebensdauer und optimierte Sicherheitseigenschaften.

Das größte Marktpotential für LiBs liegt in der Einführung von stationären Speichersystemen⁷. Ein zunehmender Bedarf elektrischer Speicherkapazität entsteht dabei durch die Erhöhung des Anteils an erneuerbaren Energiequellen an der weltweiten Stromproduktion. Durch deren langfristige (Tage bis Monate) beziehungsweise kurzfristige (Millisekunden bis Stunden) Fluktuationen hinsichtlich der Energieerzeugung werden Zwischenspeicher im TWh beziehungsweise im MWh- bis GWh-Bereich benötigt²³. Für kleinere Speichersysteme wird elektrochemischen Speichern, und LiBs im Besonderen, das höchste Potential zugeordnet. Dies ist auf die hohen spezifischen Leistungen zurückzuführen, die aus den kurzen Abbruchzeiten für die Abfederung von Spitzenlasten und für die Frequenzbereinigung folgen²⁴. Neben den hohen Leistungsdichten stellen die geringen Selbstentladeraten und die potentielle Lebensdauer die Triebkräfte für den Einsatz von LiBs dar. Weiterhin werden stationäre Speicher zunehmend für die dezentrale Energiespeicherung für kleine (kWh), regenerative Energieerzeugungssysteme benötigt. Dieser Ansatz dient in entwickelten Staaten einer Erhöhung des Anteils regenerativer Energiequellen. In Entwicklungsländern wie Indien oder Afrika haben die meisten Regionen eine unsichere oder gar keine Strombereitstellung. Dort können dezentrale, quasiautarke Energiesysteme für eine signifikante Erhöhung der Energiesicherheit sorgen. Um LiBs verstärkt in diesen Markt zu integrieren, müssen die Kriterien der Investitionskosten, des Ressourcenbedarfs und der Lebensdauer verbessert werden.

1.2 Zielsetzung

Diese Arbeit befasst sich mit der Applikation elektrochemischer Speicher in der Elektromobilität und in stationären Systemen. Dabei liegt der Fokus auf EVs, HEVs und stationären Hybridsystemen aus einem Speicher und einer Photovoltaikanlage für eine dezentrale Energieversorgung. Es existiert eine Vielzahl von elektrochemischen Speichern, die in diesen Anwendungen bereits eingesetzt werden, beziehungsweise deren Einsatz diskutiert wird. Dabei besteht keine eindeutige Aussage darüber, welches Speichersystem für welche Applikation am besten geeignet ist. Zudem weisen die einzelnen Speicher große Freiheitsgrade bezüglich der eingesetzten Komponenten (Anode, Kathode und Elektrolyt) auf. Ein Modell, mit dessen Hilfe das applikationsspezifische Potential elektrochemischer Speicher im Allgemeinen und deren Komponenten im Speziellen bewertet werden kann, existiert nicht. Die folgende Arbeit befasst sich daher mit der Bewertung verschiedener Energiespeicher beziehungsweise deren Komponenten für die genannten Anwendungen. Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, Forschungsschwerpunkte als Resultat der Bewertung herzuleiten und die vordringlichen identifizierten Arbeitsfelder präparativ zu bearbeiten. Ein Ansatz die spezifische Energie derzeitiger LiBs zu erhöhen, besteht darin neue Hochvoltkathodenmaterialien (z.B. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) einzuführen. Mit derzeitigen

Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate mit Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 weisen Hochvoltkathoden hohe Alterungsraten auf, wobei der limitierende Degradationsschritt bislang nicht hinreichend aufgedeckt ist. Daraus resultiert die Zielsetzung ein Alterungsmodell für Hochvoltkathoden zu entwickeln und experimentell zu bestätigen. Hochvoltstabile Elektrolytsysteme sind gut geeignet die Lebensdauer von Hochvoltkathoden zu erhöhen. Vor diesem Hintergrund soll eine neue ionische Flüssigkeit als Elektrolyt für LiBs charakterisiert werden.

1.3 Methodik

Die Speicher und Speicherkomponenten werden mittels der Benchmarkingmethode applikationsspezifisch evaluiert. Die verwendeten Bewertungs- und Priorisierungsfaktoren werden für die beschriebenen Applikationen hergeleitet, um ausgewählte elektrochemische Speichertechnologien bewerten zu können. In der identifizierten LiB-Technologie kann eine Vielzahl unterschiedlicher Anoden, Kathoden, Elektrolyte und Passivkomponenten eingesetzt werden. Um deren Potential in resultierenden Batterien abzuschätzen, werden zunächst Bewertungsparameter für die verschiedenen Anforderungen hergeleitet, um ein Bewertungsmodell zu entwickeln. Dieses wird verwendet, um die Komponenten applikationsspezifisch zu beurteilen und um vordringliche Forschungsansätze abzuleiten. Diese werden im experimentellen Teil der Arbeit präparativ bearbeitet.

1.4 Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden die physikalisch-chemischen Grundlagen von elektrochemischen Speichern mit einem Fokus auf LiBs sowie die Methode des Benchmarkings beschrieben.

In Kapitel 3 erfolgt die applikationsspezifische Bewertung von elektrochemischen Speichern. Im ersten Schritt werden Mindest- und Zielwerte auf Grundlage einer Sensitivitätsanalyse hergeleitet. Der zweite Schritt umfasst die Beschreibung der berücksichtigten Speichersysteme mit einer Herleitung von Kennwerten. Anschließend werden die Speicher mittels Benchmarking bewertet.

In Kapitel 4 wird ein Bewertungsmodell entwickelt, das die Anforderung für LiBs aus Kapitel 3 auf Grundlage verschiedener Kennwerte der Materialien auf die Batteriekomponenten überträgt.

In Kapitel 5 werden die verschiedenen Komponenten der LiB auf Grundlage des in Kapitel 4 hergeleiteten Modells bewertet. Dabei werden Interkalationselektroden, aufgeteilt in Anoden und Kathoden, Konversionselektroden, Elektrolyte und Passivkomponenten evaluiert. Auf Grundlage der Ergebnisse können anschließend Themen zur präparativen Bearbeitung hergeleitet werden.

In Kapitel 6 wird ein Alterungsmodells für neue Hochvoltkathoden beispielhaft für das in Kapitel 5 identifizierte Lithiummanganspinell $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ entwickelt. Daran anschließend wird ein Elektrolytsystem auf Basis von ionischen Flüssigkeiten mit neuen 5-Cyanotetrazolidanionen charakterisiert, um es für den Einsatz mit Hochvoltkathoden zu verifizieren.

In Kapitel 7 werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick gegeben.

2 Theorie und Grundlagen

Im 18. Jahrhundert wurde die erste elektrochemische Zelle von Volta entwickelt, der im sogenannten Voltaelement einen Stromfluss detektierte. Dies besteht aus zwei Metallen mit unterschiedlichen Redoxpotentialen (z.B.: Cu gegen Zn), die über einen Ionenleiter (mit Salzwasser getränkte Pappe) verbunden wurden. Die Idee basierte auf dem Versuch von Galvani, der 1780 die Kontraktion von Froschmuskeln beobachtete, die mit zwei miteinander verbundenen Metallen in Kontakt standen. Während diese elektrochemischen Zellen primäre Batterien darstellen, wurde die erste wiederaufladbare, sekundäre Batterie (Akkumulator) 1802 von Ritter gebaut. Auf Grundlage dieser Experimente und der Begründung der Elektrochemie durch die faradayschen Gesetze im Jahr 1833 wurden 1854 der Bleiakкумуляtor, 1899 der Nickel-Cadmium-Akkumulator und 1901 der Nickel-Eisen-Akkumulator erfunden. Im späten 20. Jahrhundert folgte die Einführung von kommerziellen Nickelmetallhydrid- und Lithiummetallakkumulatoren von japanischen Firmen (Panasonic und Sanyo). Die folgende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit lithiumbasierten Akkumulatoren. Deren Grundlagen werden daher im Folgenden beschrieben.

2.1 Lithium-Batterietechnologie

Der Begriff „Zelle“ wird im Folgenden als ein galvanisches Element aus einem Paar von Elektroden, die über einen Elektrolyten im elektrischen Kontakt stehen, definiert. Unter einem Akkumulator versteht man eine oder mehrere zusammengeschaltete wiederaufladbare Zellen in einem Gehäuse. Eine solche Anordnung wird auch als sekundäre Batterie bezeichnet. Es existieren, entsprechend der Aufstellung in Abbildung 2, verschiedene Lithiumbatteriekonzepte.

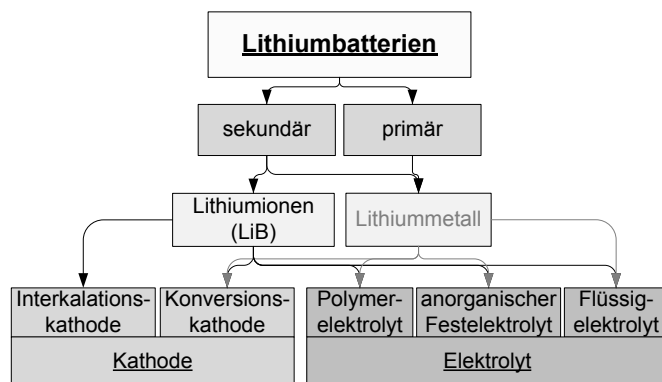


Abbildung 2: Aufstellung verschiedener Lithiumbatteriekonzepte.

Primärzellen basieren auf metallischem Li und unterschiedlichen Konversionskathodenmaterialien. Diese gehen während des Redoxprozesses eine Reaktion mit Li ein, wobei sich Struktur, Eigenschaften und chemischer Aufbau der Materialien signifikant ändern. Dazu zählen beispielsweise: Fluorgraphit $(CF)_n$, Thionylchlorid $SOCl_2$, Iod, $Ag_2V_4O_{11}$, $Bi_2O_3 \cdot 2PbO$, MnO_2 oder FeS_2 ²⁵⁻²⁶. Der Preis ist im Vergleich zu anderen primären Batterien erhöht^{9(pp81-100)}. Sekundärzellen teilen sich in Lithiummetall- und Lithiumionenbatterien (LiBs) auf. Erstere verwenden metallisches Li als Anode und weisen damit verknüpft Sicherheitsprobleme auf²⁷. Der Einsatz von Anoden mit einem höheren elektrochemischen Potential als Li, wie etwa Graphit, führt dazu, dass Li zu jedem Zeitpunkt des reversiblen Redoxprozesses ionisch als Li^+ vorliegt und so die mit der Dendritenbildung verknüpften Sicherheitsprobleme weitgehend ausgeschlossen werden können²⁸. In LiBs kommen derzeit ausschließlich Interkalationskathoden zum Einsatz. Diese lagern Li bei Ladung beziehungsweise Entladung in eine

bestehende Kristallstruktur aus beziehungsweise ein, ohne ihre Struktur, Eigenschaften und ihren chemischen Aufbau wesentlich zu verändern. Neue Zellkonzepte verwenden auch Konversionskathoden. Sowohl in primären als auch in sekundären Batterien können verschiedene Elektrolyte eingesetzt werden. Dazu zählen Polymerelektrolyte, anorganische Festelektrolyte und Flüssigelektrolyte.

Das grundlegende Prinzip einer LiB entspricht weitgehend dem der übrigen Akkumulatoren (Pb, NiCd, NiMH, ...). Wie in Abbildung 3 für die Entladung einer LiB auf Basis von Interkalationselektroden verdeutlicht, sind zwei Elektroden, Anode und Kathode, über den Elektrolyten ionisch und über den Verbraucher elektrisch miteinander verbunden. Der Elektrolyt ist ein elektronischer Isolator und ein ionischer Leiter, der die Elektroden ohne geschlossenen elektronischen äußeren Stromkreis elektrisch und mechanisch voneinander isoliert. In der Regel werden Flüssigelektrolyte eingesetzt. In diesem Fall sorgt ein fester Separator zwischen den Elektroden für die mechanische Separierung. Für Polymerelektrolyte oder anorganische Festelektrolyte werden keine gesonderten Separatoren benötigt.

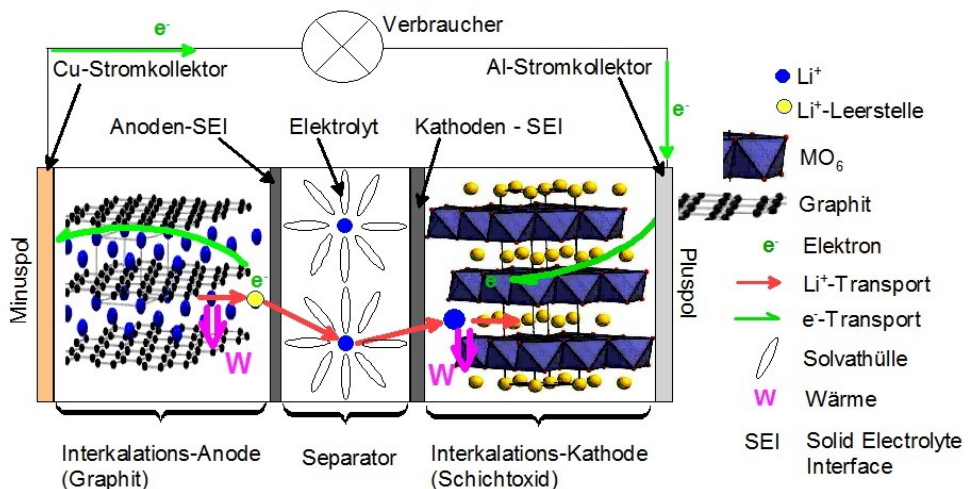
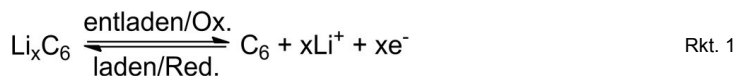


Abbildung 3: Schematisierte Entladung einer LiB auf Basis von Interkalationselektroden.

Die Elektroden sind elektrochemisch aktive Materialien, die unterschiedliche elektrochemische Potentiale aufweisen. Die Elektrode mit dem geringeren Potential wird als Minuspol bezeichnet, die mit dem höheren als Pluspol. Entsprechend der Reaktionsführung bei der Entladung werden die beiden Elektroden als Batterieanode und Batteriekathode bezeichnet. Die Batteriespannung ergibt sich aus ihrem Potentialunterschied. Wenn der äußere Stromkreis über die Anoden- (Cu) und Kathodenstromkollektoren (Al) geschlossen wird, tritt die elektrische Kontaktierung ein. In der Folge diffundieren Li⁺-Ionen bei der Entladung durch den Elektrolyten von der Anode (Minuspol) zur Kathode (Pluspol). Der Transport von Li⁺ durch den Separator erfolgt nach Solvatisierung durch die Elektrolytmoleküle. Bei der Entladung läuft dieser Prozess freiwillig ab. Bei der Ladung wird die Stromrichtung geändert und der Fluss von Li⁺-Ionen erfolgt von der Kathode zur Anode. Die geladene Anode besteht in der Regel aus lithiiertem Graphit, dessen Redoxprozess in Rkt. 1 verdeutlicht ist. Bei der Entladung wird LiC₆ oxidiert, bei der Ladung reduziert.



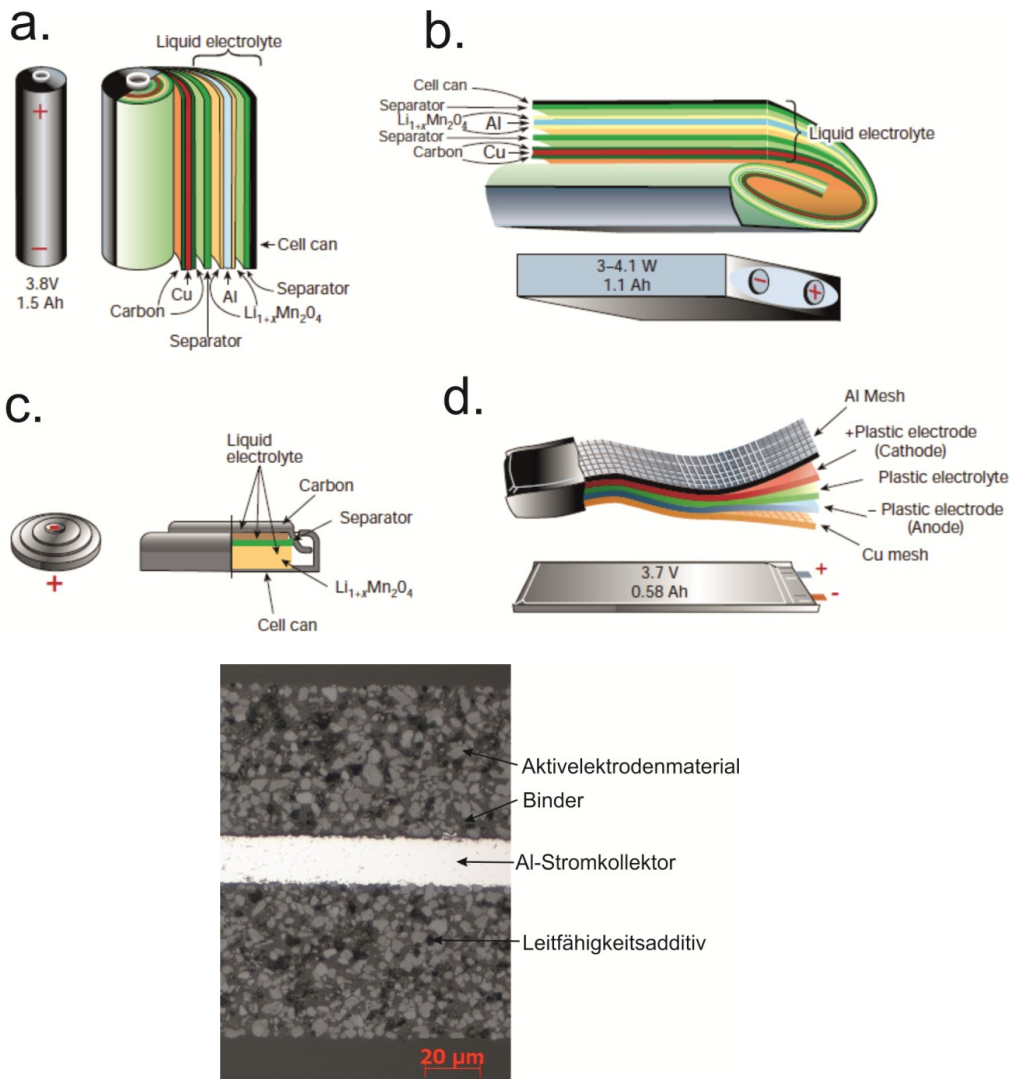
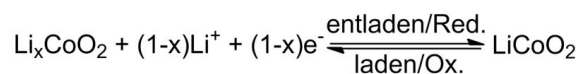


Abbildung 4: oben: verschiedene LiB-Batterietypen: a: zylindrisch, b: prismatisch, c: Knopfzelle, d: Flachzelle des Pouchbagtyps²⁹; unten: Skizzierung des Aufbaus eines Elektrodenkomposits.

Für die Reduktion der Kathode gilt analog das in Rkt. 2 beispielhaft für Lithiumcobaltoxid gezeigte Gleichgewicht. Das Übergangsmetallkation (in diesem Fall Co) wird bei Entladung reduziert (von gemischtvalentem $\text{Co}^{\text{III/IV}}$ zu Co^{III}) und bei der Ladung oxidiert. Beide Prozesse sind reversibel, sodass LiBs wieder aufgeladen werden können. Der Wert x in Rkt. 1 und Rkt. 2 wird als Lithiierungsgrad bezeichnet. Er ist proportional zum Ladungszustand (engl.: State of Charge, SoC) der Anode beziehungsweise antiproportional zum Ladungszustand der Kathode.



Rkt. 2

Es existieren viele unterschiedliche Elektrolyte sowie Anoden- und Kathodenmaterialien, die näher im Kapitel 5 beschrieben werden. Neben den reversiblen Elektrodenprozessen müssen zusätzlich die Verminderung des Wirkungsgrades durch Wärmeerzeugung (W in Abbildung 3) und die Bildung von festen Oberflächenfilmen (engl.: Solid Electrolyte Interface, SEI) an Anode und Kathode durch die Degradation des Elektrolyten beachtet werden.

In kommerziellen Batterien werden die Elektrodenkomposite mittels Dünnschichttechnologie hergestellt und, wie in Abbildung 4-oben skizziert, in Schichten zu Zellstapeln in zylindrischen Zellen (a.), prismatischen Zellen (b.), Knopfzellen (c.) oder flachen Batterien des Pouchbagtyps (d.) aufeinander geschichtet. Pouchbagzellen verwenden im Gegensatz zu prismatischen, zylindrischen oder Knopfzellen ein flexibles Gehäuse aus Polymerfolien. In diesem befindet sich eingeschweißt die flache Zelle, die aus einem Stapel mehrerer Einzelzellen aufgebaut ist. Aufgrund des flexiblen Aufbaus können Pouchbagzellen durch Vakuumieren verdichtet werden und weisen somit einen gegenüber den anderen Zelltypen erhöhten Anpressdruck auf. Wie in Abbildung 4-unten veranschaulicht, bestehen die Komposite aus dem Elektrodenaktivmaterial, Polymerbinder und Leitfähigkeitsadditiv. Letzteres sorgt für die elektrische Kontaktierung der Elektrode, da es elektronisch leitfähig ist und mit dem flüssigen Elektrolyten quillt. Dieser stellt die ionische Verbindung in den Kompositen her.

2.2 Thermodynamik

Die Speicherung von Energie in Akkumulatoren erfolgt durch die räumliche Aufteilung von energiespeichernden Redoxreaktionen in eine Oxidations- und eine Reduktionsreaktion. Diese laufen in den Elektrodenräumen der elektrochemischen Zelle reversibel ab. Die Umwandlung der in den elektrochemischen Reaktionen gespeicherten Energie in elektrische Energie ist möglich durch die Umlagerung von Ladungsträgern zwischen den beiden Redoxprozessen. Die in Batterien gespeicherte Ladungsmenge wird in der Literatur als Batteriekapazität Q [As] beschrieben. Diese kann aus dem Produkt aus geflossenen Ladungsträgern n_i mit der Ladungszahl z_i und der Faradaykonstante F beziehungsweise aus dem Integral der Stromstärke I über die Zeit, nach dem faradayschen Gesetz in Gl. 1 berechnet werden.

$$Q = \int I dt = n_i z_i F \quad \text{Gl. 1}$$

Die gespeicherte Energie E der Batterie [Ws] wird, gemäß des Zusammenhangs in Gl. 2, aus dem Integral der Ladungsmenge über die Spannung U berechnet. Sie verhält sich demnach proportional zur Zellspannung, der Ladungszahl und der Stoffmenge von geflossenen Ladungsträgern.

$$E = \int_{U_1}^{U_2} Q dU \quad \text{Gl. 2}$$

Die Gleichgewichtszellspannung U_0 [V], auch elektromotorische Kraft U_{EMK} genannt, kann gemäß Gl. 3, aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG [J/mol] des Redoxprozesses berechnet werden. Diese stellt den theoretischen Energiegehalt der Reaktion dar. Analog kann sie aus der Differenz der chemischen Potentiale von Kathode $\mu_{Kathode}$ und Anode μ_{Anode} , beziehungsweise aus der Differenz der Elektrodenpotentiale von Kathode $\varphi_{Kathode}$ und Anode φ_{Anode} gegenüber einer Referenzelektrode erhalten werden. Das negative Vorzeichen folgt aus der Konvention, dass geleistete Arbeit (Entladung) negativ gerechnet wird. Demnach sorgt ein maximaler Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode für eine Maximierung der Zellspannung und somit auch der gespeicherten Energie.

$$U_0 = U_{EMK} = \varphi_{Kathode} - \varphi_{Anode} = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\mu_{Kathode} - \mu_{Anode}}{zF} \quad \text{Gl. 3}$$

Die tatsächlich nutzbare Energie E entspricht nicht dem theoretischen Wert aus der freien Reaktionsenthalpie, ΔG in Gl. 3. Dies folgt aus der Differenz zwischen ΔG und der Reaktionsenthalpie ΔH , die durch den reversiblen Wärmeeffekt $T\Delta S$ in Gl. 4 beschrieben wird. Dieser ist intrinsisch mit dem Ablauf der Reaktion verbunden und hat eine Abgabe ($T\Delta S > 0$) beziehungsweise Aufnahme ($T\Delta S < 0$) von Wärme aus der Umgebung zur Folge. LiBs haben in der Regel einen geringen positiven Wärmeeffekt ($T\Delta S(\text{Graphit/LiMn}_2\text{O}_4) \approx 6 \text{ kJ/mol}$)^{30(pp33-63)}. Der reversible Wärmeeffekt in LiBs hat somit eine Erwärmung beziehungsweise Abkühlung bei Ladung beziehungsweise Entladung zur Folge.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \Delta H - zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \\ zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) &= T\Delta S = \Delta H - \Delta G \end{aligned} \quad \text{Gl. 4}$$

Demnach hängt ΔG und somit auch die Gleichgewichtszellspannung von der Temperatur ab. Ein weiterer Einflussfaktor, der die chemischen Potentiale der Elektroden und somit ebenfalls die Werte für ΔG , ΔH und U_0 beeinflusst, sind die Aktivitäten der Reaktanten a_i , sofern diese in Lösung gehen. Nach Gl. 5 ist ΔG von dem Wert bei Standardbedingungen ΔG^0 , der Temperatur T , der allgemeinen Gaskonstante R , der Aktivität a_i und der jeweiligen Äquivalentanzahl j_i abhängig.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \sum_i (a_i)^{j_i} \quad \text{Gl. 5}$$

Daraus kann die nernstsche Gleichung in Gl. 6 abgeleitet werden, wobei U_0^0 die Gleichgewichtszellspannung unter Standardbedingungen beschreibt.

$$U_0 = U_0^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \sum_i \ln(a_i)^{j_i} \quad \text{Gl. 6}$$

Die spezifischen Werte für Kapazität und Energie sind wichtig, um verschiedene Zellkonzepte miteinander zu vergleichen. Die gravimetrische Energiedichte E_m [Ws/g] wird aus der spezifischen, gravimetrischen Kapazität Q_m [As/g] von Anode ($Q_{m,Anode}$) und Kathode ($Q_{m,Kathode}$) berechnet (Gl. 7). Letztere werden aus dem Quotienten der Kapazität und der Masse m der Reaktionspartner ermittelt. Analog kann die volumetrische Energiedichte E_v [Ws/cm³] aus der spezifischen, volumetrischen Kapazität Q_v [As/cm³] von Anode ($Q_{v,Anode}$) und Kathode ($Q_{v,Kathode}$), die aus dem Produkt von Q_m und der Dichte ρ ermittelt wird, erhalten werden (Gl. 8).

$$Q_m = \frac{n_{Li} z F}{m} \quad \text{und} \quad E_m = \frac{U}{Q_{m,Anode}^{-1} + Q_{m,Kathode}^{-1}} \quad \text{Gl. 7}$$

$$Q_v = \frac{n_{Li} z F}{m} \cdot \rho \quad \text{und} \quad E_v = \frac{U}{Q_{v,Anode}^{-1} + Q_{v,Kathode}^{-1}} \quad \text{Gl. 8}$$

2.3 Kinetik

Die Gesamtwärme ΔW , die beim Betrieb von LiBs entwickelt wird, kann aus der Summe des reversiblen Wärmeeffekts ΔW_{rev} (Gl. 4) und einem Term für die irreversiblen Vorgänge ΔW_{irrev} im System, der auch als joulesche Wärme bezeichnet wird, erhalten werden. Entsprechend des Zusammenhangs in Gl. 9 wird der irreversible Anteil aus dem Zeitintegral des Produkts aus Stromstärke I und der Differenz aus der offenen Zellspannung U_{OCV} (engl.: Open Circuit Voltage) und der geschlossenen Zellspannung U_{CCV} (engl.: Closed Circuit Voltage) berechnet. Der Wert für U_{OCV} entspricht in einer idealen Zelle ohne Nebenreaktionen theoretisch der Gleichgewichtszellspannung U_0 . Der Unterschied, der in praktischen Systemen auftritt, wird vernachlässigt und es wird im Folgenden der Begriff U_{OCV} verwendet.

$$\Delta W = \Delta W_{rev} + \Delta W_{irrev} = T\Delta S + \int I \cdot (U_{OCV} - U_{CCV}) dt \quad \text{Gl. 9}$$

Der Term $I \cdot (U_{OCV} - U_{CCV})$ entspricht der Verlustleistung P_{loss} des Systems. Diese kommt zustande, da in realen Systemen zusätzlich Widerstände R gegenüber dem Stromfluss auftreten, die zur zusätzlichen Reduktion der Spannung gegenüber ihrem theoretischen Wert U_{OCV} führen. Diese tritt auf, sobald die Batterie bei einem geschlossenen Stromkreis geladen oder entladen wird. Die geschlossene Zellspannung U_{CCV} ergibt sich nach Gl. 10 aus der Differenz von U_{OCV} und den verschiedenen Spannungsverlusten ΔU , die auch als Überspannungen η ausgedrückt werden. Bei Entladung sind die Überspannungen negativ, bei der Ladung positiv.

$$U_{CCV} = U_{OCV} + \Delta U_{Ohm} + \Delta U_{Akt} + \Delta U_{Diff} = U_{OCV} + \eta_{Ohm} + \eta_{Akt} + \eta_{Diff} \quad \text{Gl. 10}$$

Eine resultierende Entladungskennlinie ist in Abbildung 5 skizziert. Drei verschiedene Effekte führen zum Spannungsabfall:

- die ohmsche Polarisierung (IR-drop) durch den ohmschen Widerstand zwischen den Zellkomponenten und durch Kontaktprobleme und ähnliche Phänomene,
- die Aktivierungspolarisierung (Durchtrittsüberspannung), die beim Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode an Anode und Kathode einsetzt und,
- die Konzentrationspolarisierung (Diffusionsüberspannung), die aufgrund der Limitierung durch Diffusionsprozesse in Verbindung mit dem Massetransport beim Be- oder Entladevorgang auftritt.

Die Kristallisationsüberspannung, die z.B. für Pb-Batterien mit beachtet werden muss^{30(pp33-61)}, kann für LiBs vernachlässigt werden.

Die ohmsche Polarisierung ist mit den limitierten ionischen σ_{ion} und elektronischen σ_e -Leitfähigkeiten der eingesetzten Materialien verknüpft, deren reziproke Werte den ohmschen Widerstand R_{Ohm} bilden. Der Wert für η_{Ohm} ist nach Gl. 11 proportional zu R_{Ohm} und zur Stromstärke I . Er wird daher auch als IR-Abfall (engl.: IR-drop) bezeichnet.

$$\eta_{Ohm} = IR_{Ohm} \quad \text{Gl. 11}$$

Der Anteil der Aktivierungspolarisation, auch Durchtrittsüberspannung genannt, kann durch die Butler-Volmer-Gleichung in Gl. 12 beschrieben werden. Er ist dadurch bedingt, dass der Ladungsdurchtritt an den Elektroden für die Oxidation und Reduktion dynamische Gleichgewichte ausbildet, die durch Polarisierung verschoben werden können. Die resultierende Stromdichte j hängt exponentiell von $1/T$ und der Überspannung η_{Akt} ab. Die Austauschstromdichte j_0 kann aus dem System im Gleichgewicht bestimmt werden, wenn Oxidations- und Reduktion gleich schnell ablaufen und U_{OCV} anliegt.

$$j = j_o \left(e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{Akt}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_{Akt}} \right)$$

Gl. 12

α : Symmetriefaktor.

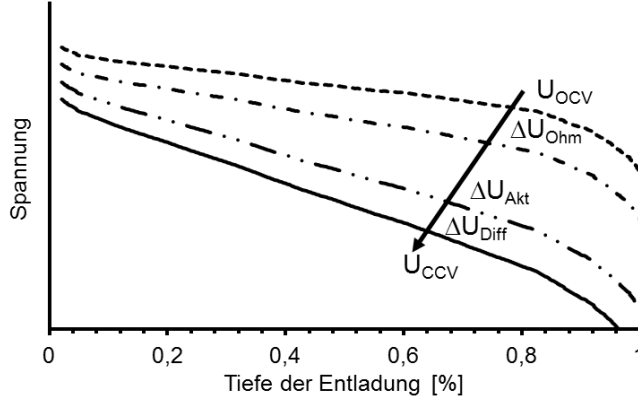


Abbildung 5: Schematisierung der Anteile des Spannungsabfalls an der Batteriespannung in Abhängigkeit von der Entladetiefe der Batterie.

Die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte wird dabei grundlegend durch die Arrheniusgleichung beschrieben (Gl. 13), nach der die Reaktionsgeschwindigkeit k aus einem präexponentiellen Faktor A und einem Exponentialterm, in dem eine Aktivierungsenergie E_A für den betrachteten Prozess berücksichtigt wird, berechnet werden kann.

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

Gl. 13

Mittels der Tafelgeraden, in der die Überspannung in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Stromdichte aufgetragen wird (Gl. 14), können die Parameter a und b für die Berechnung der Aktivierungspolarisation in Gl. 13 erhalten werden.

$$\eta_{Akt} = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln j_o + \frac{RT}{\alpha z F} \ln j = a + b \ln j$$

Gl. 14

Während die Aktivierungspolarisation auf die Ausbildung von Doppelschichten, auf deren Theorie hier nicht näher eingegangen wird, an den Oberflächen der Elektroden herrührt, folgt die Konzentrationspolarisation η_{Diff} , auch Diffusionsüberspannung genannt, aufgrund der Ausbildung von Konzentrationsgradienten in den Materialien. Diese bilden sich sowohl in den flüssigen als auch in den festen Materialien aus, da die Diffusion der Ladungsträger nicht unendlich schnell erfolgt. Durch den sich ausbildenden Konzentrationsgradienten kommt es gemäß der Nernstgleichung (Gl. 6) zu einer Veränderung der Spannung. Der Diffusionsstrom j_{Diff} kann, gemäß des 1. Fickschen Gesetzes aus dem Diffusionskoeffizienten D , der Diffusionslänge x und dem Konzentrationsgradienten dc berechnet werden (Gl. 15).

$$j_{Diff} = z F D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$$

Gl. 15

Entsprechend kann die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 12) um konzentrationsabhängige Terme erweitert werden (Gl. 16). Die Überspannung ist dann die Summe aus Aktivierungs- und Konzentrationspolarisierung ($\eta' = \eta_{Akt} + \eta_{Diff}$). Die Konzentrationen der oxidierten Ladungsträger in Lösung c_L und an der Elektrodenfläche c_0 werden als weitere Größen berücksichtigt.

$$j = j_o \left(\frac{c_{red,0}}{c_{red,L}} e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta'} - \frac{c_{ox,0}}{c_{ox,L}} e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta'} \right) \quad \text{Gl. 16}$$

Die verschiedenen Anteile der Gesamtüberspannung weisen unterschiedliche Antwortzeiten bei Anlegen eines Strompulses auf. Wie in Abbildung 6 verdeutlicht, tritt die Reduktion der Spannung durch die ohmsche Polarisierung unmittelbar nach Anlegen des Stromes auf, während die Aktivierungspolarisierung ($t_{Akt} \approx 1$ s) und die Konzentrationspolarisierung ($t_{Diff} > 1$ s) erst nach längeren Zeiten einsetzen.

Die Leistung der Batterie kann nach Gl. 17, aus dem Produkt aus der geschlossenen Zellspannung und der Stromstärke berechnet werden.

$$P = P_0 - P_{loss} = IU_{OCV} - I(U_{OCV} - U_{CCV}) = I \cdot U_{CCV} \quad \text{Gl. 17}$$

Wie für die thermodynamischen Größen, wird die spezifische, gravimetrische Leistungsdichte P_m [W/g] zur Vergleichbarkeit verschiedener Systeme verwendet (Gl. 18).

$$P_m = \frac{I \cdot U_{CCV}}{m_{Anode} + m_{Kathode}} \quad \text{Gl. 18}$$

Gemäß der unterschiedlichen Vorzeichen der Überspannung bei Ladung und Entladung ergeben sich Unterschiede zwischen der Energie, die zum vollständigen Laden E_{Ladung} einer Batterie aufgewandt wird und der Energie, die beim Entladen $E_{Entladung}$ genutzt werden kann. Der Energiewirkungsgrad η_{Wh} ergibt sich entsprechend Gl. 19.

$$\eta_{Wh} = \frac{E_{Entladung}}{E_{Ladung}} \quad \text{Gl. 19}$$

Der Energiewirkungsgrad setzt sich aus Spannungswirkungsgrad η_V und faradayschem Wirkungsgrad η_{Ah} für die Kapazität zusammen. Ersterer wird nach Gl. 20 aus dem Quotienten der im Mittel anliegenden Entladespannung ($U_{Entladung}$) und der mittleren Ladespannung (U_{Ladung}) erhalten.

$$\eta_V = \frac{U_{Entladung}}{U_{Ladung}} \quad \text{Gl. 20}$$

Der faradaysche Wirkungsgrad wird auch als Ladungswirkungsgrad bezeichnet und kann nach Gl. 21 aus dem Quotienten der Entladekapazität ($Q_{Entladung}$) und der Ladekapazität (Q_{Ladung}) berechnet werden. Er beträgt bei Raumtemperatur und moderaten Strömen in der Regel mehr als 99 %.

$$\eta_{Ah} = \frac{Q_{Entladung}}{Q_{Ladung}} \quad \text{Gl. 21}$$

Die Wirkungsgrade sind abhängig von der Temperatur, der angelegten Stromstärke, der Zellchemie und weiteren Faktoren, wie der Zyklientiefe oder dem mittleren, anliegenden Ladungszustand.

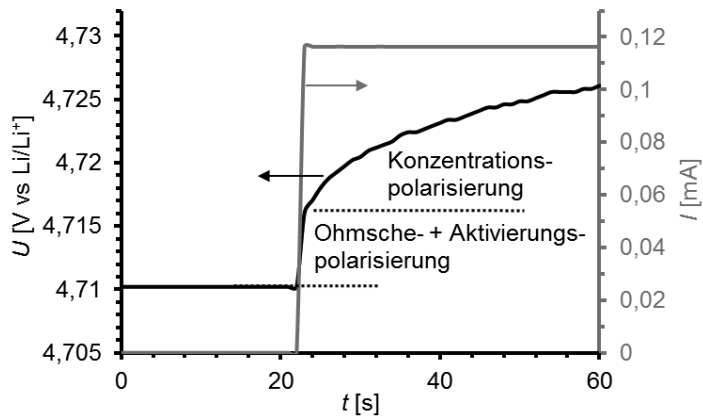


Abbildung 6: Spannungsverlauf (schwarze Linie) in Abhängigkeit von der Zeit vor und nach einem Strompuls (graue Linie) in einer Li/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Zelle.

2.4 Ionischer Transport in flüssigen Elektrolyten

Der spezifische Widerstand von Elektrolyten R_{El} [Ω] gegenüber dem Transport von Ionen kann allgemein über den Kehrwert der ionischen Leitfähigkeit σ_{lon} , der Fläche A und der Transportlänge l in Gl. 22 beschrieben werden. Er ist ein reiner ohmscher Widerstand. Der Quotient aus l/A kann insbesondere für nichtideale Zellgeometrien durch eine Zellkonstante C beschrieben werden.

$$R_{El} = \frac{l}{\sigma_{lon} A} = \frac{C}{\sigma_{lon}} \quad \text{Gl. 22}$$

Die Gesamtionenleitfähigkeit σ_{lon} [S/m] wird, gemäß des Zusammenhangs in Gl. 23, aus der Summe der Ionenbeweglichkeit u_i , der Konzentration der freien Ladungsträger c_i , der Ladungszahl z_i und der Elementarladung e über alle enthaltenen Ionensorten i berechnet.

$$\sigma_{lon} = \sum_i c_i u_i |z_i| e \quad \text{Gl. 23}$$

Nach Gl. 24 hängt die elektrische Beweglichkeit des Ions u_i reziprok von der Viskosität η [Pa·s] der Lösung und dem hydrodynamischen Radius des Ions mit Solvathülle r_i ab. Für eine unbeschleunigte Driftbewegung folgt dies aus dem Gleichgewicht zwischen Stokesreibung und dem äußeren elektrischen Feld als Triebkraft für den Ionentransport.

$$u_i = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r_i} \quad \text{Gl. 24}$$

Die Konzentration der freien Ladungsträger hängt von der Leitsalzkonzentration c_0 in der Lösung, dem Dissoziationsgrad α und einem stöchiometrischen Faktor ν_i ab (Gl. 25).

$$c_i = \alpha \nu_i c_0 \quad \text{Gl. 25}$$

Die molare Gesamtionenleitfähigkeit Λ_m [S·cm²/mol] stellt die auf die Salzkonzentration normierte, Ionenleitfähigkeit dar (Gl. 26).

$$\Lambda_m = \frac{\sigma_{lon}}{c_0} = \alpha \sum_i z_i F u_i \nu_i e \quad \text{Gl. 26}$$

Elektrolyte können je nach dem Zusammenhang zwischen der Konzentration des Leitsalzes, welches die Ladungsträger in herkömmlichen Elektrolytlösungen bereitstellt, und der Leitfähigkeit in starke und schwache Elektrolyte unterteilt werden. Letztere weisen einen starken Abfall von Λ_m mit zunehmender Konzentration auf, da sie nicht vollständig dissoziiert vorliegen ($\alpha \ll 1$). Die molare Leitfähigkeit kann für sie durch das ostwaldsche Verdünnungsgesetz beschrieben werden. Für starke Elektrolyte, die in LiBs für gewöhnlich vorliegen, gilt in erster Näherung das um die Theorie von Debye, Hückel und Onsager erweiterte Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch in Gl. 27. Danach hängt die molare Leitfähigkeit von der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 bei unendlicher Verdünnung und einer Wurzelfunktion von c ab. Dies hängt damit zusammen, dass die Ladungsträger bei geringen Konzentrationen vollständig dissoziieren ($\alpha \approx 1$). Nach dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung bewegen sich die negativen und positiven Ionen bei unendlicher Verdünnung unabhängig voneinander. Folglich kann Λ_m^0 aus der Summe der Produkte der Grenzleitfähigkeiten $\Lambda_{m,-}^0$ und $\Lambda_{m,+}^0$ mit den jeweiligen Ladungszahlen z_+ und z_- berechnet werden.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (a \cdot \Lambda_m^0 + b)\sqrt{c}$$

$$\Lambda_m^0 = z_+ \Lambda_{m,+}^0 + z_- \Lambda_{m,-}^0$$
Gl. 27

a, b : Konstanten, abhängig von Lösungsmittel und Leitsalz.

In LiBs trägt lediglich der Ladungstransport durch Li^+ , und nicht jener der Anionen, zum Stromfluss bei. Der Anteil der Ladung, die durch die Bewegung von Li^+ zustande kommt, wird durch die Lithiumtransportzahl t_{Li} definiert. Die Größe t_i stellt die Überföhrungszahl nach Hittorf dar. Diese kann, entsprechend des Ausdrucks in Gl. 28, aus den folgenden Quotienten berechnet werden: der Lithiumionenleitfähigkeit σ_{Li} , der von Li übertragenen Ladungsmenge Q_{Li} , der Beweglichkeit von Li u_{Li} sowie dem Lithiumdiffusionskoeffizienten D_{Li} , mit den jeweiligen Summen über alle im Elektrolyten enthaltenen Anionen und Kationen.

$$t_{\text{Li}} = \frac{\sigma_{\text{Li}}}{\sum_i \sigma_i} = \frac{Q_{\text{Li}}}{\sum_i Q_i} = \frac{u_{\text{Li}}}{\sum_i u_i} = \frac{D_{\text{Li}}}{D_+ + D_-}$$
Gl. 28

Die Äquivalente der Gleichungen zur Berechnung von t_{Li} (Gl. 28) folgen aus der Kopplung von Diffusionskoeffizient und ionischer Leitfähigkeit. Eine solche Kopplung kann durch die Nernst-Einstein-Beziehung in Gl. 29 beschrieben werden. In praktischen Systemen wird zusätzlich der Grad der Assoziation ξ beachtet.

$$\sigma = \frac{ne^2}{kT} (D_+ + D_-)$$
Gl. 29

Die Diffusionskoeffizienten der Spezies D_i hängen, entsprechend Gl. 30, wie die Leitfähigkeit entscheidend von der Viskosität des Lösungsmittels ab.

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta}$$
Gl. 30

Weiterhin wurde eine Kopplung zwischen der Viskosität und der ionischen Leitfähigkeit für starke Elektrolyte beobachtet. Diese empirisch ermittelte Korrelation wurde von Walden entdeckt und kann durch den Zusammenhang in Gl. 31 beschrieben werden, nachdem das Produkt aus Viskosität des Elektrolyten und seiner molaren Leitfähigkeit konstant ist.

$$\Lambda_m^0 \eta = C = \text{konstant}$$
Gl. 31

Die Viskosität von Flüssigelektrolyten in LiBs hängt ebenfalls von der Konzentration des Leitsalzes im Elektrolyten ab. Im Allgemeinen wird sie durch die empirische Jones-Dole-Gleichung (Gl. 32) beschrieben, die den Quotienten der Viskosität des Elektrolyten $\eta(c)$ mit der Viskosität des reinen Lösungsmittels η_0 beschreibt.

$$\eta_r(c) = \frac{\eta(c)}{\eta_0} = 1 + a\sqrt{c} + bc + dc^2$$
Gl. 32

a, b, c : Konstanten, abhängig von Lösungsmittel und Leitsalz

Die thermische Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit in den in LiBs eingesetzten Flüssigelektrolyten kann in der Regel durch einen sogenannten Vogel-Fulcher-Tammann-

Ansatz (VFT) beschrieben werden. Nach Gl. 33 weicht der Zusammenhang um eine Pseudoaktivierungsenergie B und eine VFT-Temperatur T_0 , die mit der Glas temperatur T_g der Verbindung korreliert und auch als ideale Glas temperatur bezeichnet wird, vom Arrheniusverhalten (Gl. 13) ab.

$$\sigma_{lon}(T) = Ae^{\frac{-B_\sigma}{R(T-T_{0,\sigma})}} \quad \text{Gl. 33}$$

Derselbe Zusammenhang dient im Allgemeinen zur Beschreibung der temperaturabhängigen Viskosität (Gl. 34).

$$\eta_{lon}(T) = Ae^{\frac{-B_\eta}{R(T-T_{0,\eta})}} \quad \text{Gl. 34}$$

2.5 Definition der Begriffe

Die Kapazität Q wird gemäß Gl. 1 berechnet und gibt die gespeicherte Ladungsmenge in Ah einer Batterie an. Die Kapazität der ungealterten Batterie bei Raumtemperatur nach der Bildung von initialen Passivierungsschichten an Anode und Kathode in den Formierungszyklen wird als Referenzkapazität $Q(t_0)$ definiert. Bei fortschreitender Alterung der Batterie weicht der Wert vom Referenzwert ab; es wird folglich $Q(t)$ verwendet, um die Kapazität zum Zeitpunkt t zu beschreiben. Die gravimetrische Kapazität Q_m , die üblicherweise in Ah/kg angegeben wird, ist die massenspezifische Kapazität (Gl. 7). Analog stellt die volumetrische, spezifische Kapazität Q_v in Ah/l die volumenspezifische Kapazität der Batterie dar (Gl. 8).

Die Zyklientiefe DoD (engl.: Depth of Discharge) ist der Anteil der Kapazität in Prozent der Gesamtkapazität, die einer Batterie während eines Zyklus zu- beziehungsweise abgeführt wird.

Vergleichbar ist der Ladungszustand SoC (engl.: State of Charge) als die in der Batterie vorliegende Ladungsmenge im Verhältnis zur Gesamtkapazität definiert.

Der Lithiierungsgrad x in LiBs ist der Lithiumgehalt der Elektrodenmaterialien während der Zyklierung. Er ist proportional beziehungsweise antiproportional zum SoC der Anode (siehe Rkt. 1) beziehungsweise der Kathode (siehe Rkt. 2).

Die Zykluszahl n ist die Anzahl der Auf- und Entladungsvorgänge. Diese können auch nur einen Teil der Kapazität der Batterie verwenden ($DoD < 100\%$).

In diesem Zusammenhang geben die Entladeschlussspannung beziehungsweise die Ladeschlussspannung die Spannungsgrenzen an, bis zu denen die Batterie entladen beziehungsweise geladen wird.

Der Wert N_{Zykl} bezeichnet die Nennkapazitätsdurchsätze. Diese sind die auf die Kapazität der Batterie bezogene Anzahl an Zyklen (Gl. 35).

$$N_{Zykl} = n \cdot DoD \quad \text{Gl. 35}$$

In diesem Zusammenhang gibt die durchgesetzte Ladungsmenge Ah , die in Ah angegeben wird, die während der Zyklierung der Batterie durchgesetzte Ladungsmenge an. Gemäß Gl. 36 kann diese aus dem Produkt der jeweiligen Kapazität $Q(t)$ und den Nennkapazitätsdurchsätzen erhalten werden.

$$Ah = DoD \cdot n \cdot Q(t) = N_{Zykl} \cdot Q(t) \quad \text{Gl. 36}$$

Für den Gesundheitszustand SoH (engl.: State of Health) existiert keine einheitliche Definition. Er wird in der vorliegenden Arbeit aus den Verhältnissen der Kapazität oder des Innenwiderstands zu ihren jeweiligen Referenzwerten definiert (siehe Kapitel 4.3).

Der Innenwiderstand R von Batterien ist dabei der gesamte Widerstand der Zelle, in dem alle Anteile (siehe Abbildung 5) enthalten sind. Der Wert der ungealterten Batterie bei Raumtemperatur nach der Bildung von initialen Passivierungsschichten an Anode und Kathode in den Formierungszyklen, wird als Referenzwiderstand $R(t_0)$ definiert. Wie für die Kapazität weicht der Wert zum Zeitpunkt t $R(t)$ vom Referenzwert ab.

Das Lebensende EoL (engl.: End of Life) von LiBs ist wie der SoH nicht einheitlich definiert. Er wird normalerweise als das Erreichen von 80 % der Referenzkapazität $Q(t_0)$ ($SoH_Q = 0,8$) oder als Verdopplung des Referenzinnenwiderstands $R(t_0)$ ($SoH_R = 2$) definiert (siehe Kapitel 4.3).

Die kalendarische Lebensdauer wird als die Lagerzeit t_{kal} bis zum Erreichen des Lebensendes definiert. Im Gegensatz dazu stellt die zyklische Lebensdauer die Anzahl der Nennkapazitätsdurchsätze N_{zykl} bis zum Erreichen des Lebensendes dar (siehe Kapitel 4.3).

Für die kalendarische und zyklische Alterung wird die irreversible Degradation betrachtet. Im Gegensatz dazu kommt es durch die Selbstentladung in Batterien zur reversiblen Abnahme der Kapazität. Die Selbstentladerate wird üblicherweise in %/Monat angegeben.

Die spezifische Stromstärke, mit der eine Batterie entladen beziehungsweise geladen wird, ist als stündliche Rate C_{Rate} (auch C-Rate) definiert. Sie ist der auf $Q(t_0)$ bezogene Lade- (I_{Lade}) beziehungsweise Entladestrom ($I_{Entlade}$) und wird in h^{-1} oder vereinfacht durch das Vielfache von 1C angegeben (Gl. 37). So stellt beispielsweise ein Entladestrom von 40 A für eine Batterie mit einer Kapazität von 20 Ah eine C-Rate von $C_{Rate} = 2 h^{-1}$ oder 2C dar.

$$C_{Rate} = \frac{I_{Lade/Entlade}}{Q(t_0)} \quad \text{Gl. 37}$$

Die Spannung U einer Batterie hängt, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, stark von der Stromdichte, dem Widerstand und der Potentialdifferenz von Anode und Kathode ab. Die Nennspannung stellt die mittlere Spannung der Batterie bei einer vollständigen Entladung, bei einer üblicherweise geringen C-Rate ($C/10$) und bei Raumtemperatur dar. Die Definition für die offene Zellspannung U_{OCV} und die geschlossene Zellspannung U_{CCV} sind ausführlicher im Kapitel 2.3 beschrieben.

Die Energie E von Batterien kann gemäß des Ausdrucks in Gl. 2 aus dem Integral aus Spannung und Kapazität berechnet werden. Vereinfacht kann auch das Produkt aus Nennspannung und Kapazität verwendet werden. Wie für Kapazität und Widerstand kann ein Referenzwert $E(t_0)$ zum Zeitpunkt t_0 und ein Wert $E(t)$ zum Zeitpunkt t abgeleitet werden. Die gravimetrische Energiedichte E_m , die üblicherweise in Wh/kg angegeben wird, ist die massenspezifische Energie (Gl. 7). Analog stellt die volumetrische Energiedichte E_v in Wh/l die volumenspezifische Energie der Batterie dar (Gl. 8).

Die Leistung P von Batterien wird aus dem Produkt aus Stromstärke und Spannung berechnet (Gl. 17). Man unterscheidet zwischen der Nennleistung, die für (annähernd) vollständige Zyklientiefen ($DoD > 60\%$) aufrechterhalten werden kann, und der Peakleistung P_{Peak} , die lediglich für kurze Zeiten ($DoD < 10\%$) gilt. Zusätzlich wird zwischen Ladeleistung und der Entladeleistung unterschieden. Entsprechend kommen verschiedene Werte für die Leistungsdichte P_m und die Peakleistungsdichte $P_{m,Peak}$ zustande, die gemäß Gl. 18 als massenspezifische Werte in W/kg angegeben werden.

Das Verhältnis von Leistung zu Energie PER (engl.: Power to Energy Ratio) wird gemäß Gl. 38 definiert und in h^{-1} angegeben. Es wird dabei in der Regel die Nennleistung verwendet.

$$PER = \frac{P}{E} \quad \text{Gl. 38}$$

Die Effizienz von Batterien kann in den faradayschen Wirkungsgrad η_{Ah} (auch Ladungswirkungsgrad, Gl. 21), den Spannungswirkungsgrad η_v (Gl. 20) und den Energiewirkungsgrad η_{Wh} (Gl. 19) aufgeteilt werden. Diese werden durchweg in % angegeben.

In diesem Zusammenhang stellt der sogenannte Ladefaktor f_{Lade} den reziproken Wert von η_{Ah} dar (Gl. 39).

$$f_{Lade} = \frac{1}{\eta_{Ah}} = \frac{Q_{Lade}}{Q_{Ent}} \quad \text{Gl. 39}$$

2.6 Benchmarking

Es existieren verschiedene Bewertungsmethoden, um Prozesse, Firmen, Produkte, Dienstleistungen oder ähnliche Aspekte systematisch einzuschätzen. Dazu zählen unter anderem das Verfahren der Balanced Score Card und das Benchmarking, die hauptsächlich für die Betriebswirtschaftslehre entwickelt wurden. Die im Folgenden eingesetzte Systematik des Benchmarkings wurde ursprünglich von Camp entwickelt^{31(pp52-55)}. Dieser beschrieb die Methode als kontinuierlichen Prozess, eigene Produkte Dienstleistungen und Praktiken gegenüber dem stärksten Mitbewerber einzuschätzen. Während es sich dabei um einen Benchmarkingprozess handelt, der nach Gleich dem Wettbewerbsbenchmarking zugeordnet werden kann^{32(pp23-67)}, wird in der vorliegenden Arbeit eine dem Technologiebenchmarking ähnliche Methode verwendet. Diese ist Gegenstand der Abhandlung von Ahsen³³. Der Prozess des Benchmarkings teilt sich in folgende Phasen auf:

- 1) Zielsetzung,
- 2) Vergleich,
- 3) Analyse,
- 4) Implementierung.

Die erste Phase dient zur Definition des angestrebten Ziels mit einer Definition der Bewertungskriterien und der zur Bewertung herangezogenen Objekte. In der zweiten Phase werden Kennwerte erhoben und Raster entwickelt, um die erhobenen Daten zu bewerten. Dabei kommt es ebenfalls zur Ermittlung des „Best Performer“, des Objekts mit den besten Kennwerten. Diese Phase wird auch als das quantitative Benchmarking bezeichnet. In der Analysephase werden die erhaltenen Ergebnisse qualitativ ausgewertet und Handlungsmöglichkeiten abgeleitet. Die Implementierung dient dazu, Verbesserungsmöglichkeiten zu entwickeln, die wiederum in einem Benchmarkingprozess eingeschätzt werden^{31(pp52-55)}.

Auf Grundlage dieses Ablaufs werden in der vorliegenden Arbeit zwei Benchmarkingprozesse durchgeführt. Wie in Tabelle 1 veranschaulicht, werden im ersten Ansatz elektrochemische Speicher (I) und im zweiten Ansatz Komponenten von Lithiumbatterien (II) bewertet.

2.6.1 Benchmarking elektrochemischer Speicher

Die Zielsetzung im Falle des Benchmarkings elektrochemischer Speicher umfasst die Definition von Anforderungen für die betrachteten Applikationen (Z1), die Definition von Mindest- und Zielwerten für die jeweiligen Anforderungen und Applikationen (Z2), die Entwicklung von Bewertungsskalen auf Grundlage der Mindest- und Zielwerte (Z3) und die Identifikation von elektrochemischen Speichersystemen (Z4).

Die Einteilung der Mindest- und Zielwerte Z2 erfolgt aufgrund der besseren Vergleichbarkeit in Skalen von 1 bis 10. Dabei steht 1 für den Minimalwert und 10 für den Zielwert der jeweiligen Anforderung. Wie in Abbildung 7 beispielhaft für die gravimetrische Energiedichte E_m in EVs skizziert, folgt daraus eine lineare Einteilung der Bewertungsfaktoren BW. Es kommt zudem zu unterschiedlichen Schrittweiten für die einzelnen Anforderungen.

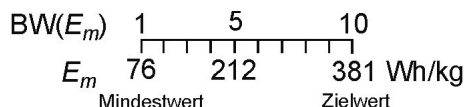


Abbildung 7: Ausgewählte Skala für die Bewertung der gravimetrischen Energiedichte für Speicher in EVs.

Das quantitative Benchmarking (Vergleich) wird auf Grundlage von Kennwerten der identifizierten Anforderungen für die Speichersysteme (V1), auf deren Einteilung in die

Bewertungsskalen (V2, siehe Abbildung 7), die Erstellung von Priorisierungsfaktoren für die drei Applikationen (V3), die Bewertung der Speicher ohne eine Priorisierung (V4) und die Bewertung der Speicher mit Einrechnung der Priorisierungsfaktoren (V5) durchgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der Benchmarkingprozesse in der durchgeführten Arbeit

	I) Elektrochemische Speicher	II) LiB-Komponenten
Zielsetzung	Z1) Anforderungen Z2) Mindest- und Zielwerte Z3) Bewertungsskalen Z4) Speicher definieren	Z1) Kennwerte für Anforderungen Z2) Ausschlusskriterien Z3) Bewertungsskalen
Vergleich	V1) Speicherkennwerte V2) Einteilung in Skalen V3) Priorisierungsfaktoren für Applikationen V4) Bewertung ohne Priorisierung V5) Bewertung mit Priorisierung	V1) Kennwerte V2) Einteilung in Skalen V3) Bewertung ohne Priorisierung
Analyse	A1) „Best Performer“ (LiBs)	A1) „Best Performer“
Implementierung	I1) LiB-Komponenten I2) Anforderungen für LiB-Komponenten	I1) Hochvoltkathoden I2) Ionische Flüssigkeiten

Um die Priorisierung (V3) durchzuführen, werden den einzelnen Anforderungen für jede Applikation Priorisierungsfaktoren zugeordnet. Die Ermittlung der Faktoren erfolgt qualitativ auf Grundlage des Unterschieds zwischen den definierten Zielwerten und dem Stand der Technik elektrochemischer Speicher. Sie können Werte von 1 bis 10 annehmen, wobei festgelegt wird, dass die Summierung der Priorisierungsfaktoren für die jeweilige Applikation genau 10 beträgt. Die Faktoren für die Anforderungen sind proportional zu ihrer angenommenen Relevanz in der Anwendung und führen somit zu einer Gewichtung der Anforderungen.

Die Bewertung der Kennwerte ohne eine Priorisierung (V4) wird gemäß der definierten Bewertungsskalen in Z3 durchgeführt. Entsprechend des Zusammenhangs in Gl. 40 wird durch die Berücksichtigung des jeweiligen Mindestwertes (KW_1) und des Zielwertes (KW_{10}) eine Skalierung des betrachteten Kennwertes $KW(i)$ möglich, sodass der resultierende Bewertungsfaktor für den Kennwert $BW(KW)$ in einer Skala von 1 bis 10 eingeteilt wird (siehe Abbildung 7). Bei einer Unterschreitung des Mindestwertes beziehungsweise einer Überschreitung des Zielwertes können die Bewertungsfaktoren auch geringer als 1 beziehungsweise höher als 10 sein.

$$BW(KW) = 1 + \frac{KW(i) - KW_1}{(KW_{10} - KW_1) / 9} \quad \text{Gl. 40}$$

Die anschließende Einrechnung der in V3 definierten Priorisierungsfaktoren (V5) erfolgt, wie in Gl. 41 aufgestellt, durch Produktbildung des Bewertungsfaktors mit dem jeweiligen Priorisierungsfaktor. Der resultierende, gewichtete Bewertungsfaktor $BW_{\text{prio}}(KW)$ kann Werte zwischen 0 und 100 annehmen.

$$BW_{\text{prio}}(KW) = BW(KW) \cdot \text{Priorisierungsfaktor} \quad \text{Gl. 41}$$

Die Analyse (A1) der quantitativen Analyse der Kennwerte erfolgt auf Basis von Netz- oder Spinnendiagrammen. In diesen können mehrere Kriterien gleichzeitig visualisiert werden. Jede Anforderung erhält eine Achse. Die Achsen werden, wie beispielhaft in Abbildung 8 für die Bewertung von Pb-Batterien für EVs skizziert, kreisförmig angeordnet. Neben der reinen Fläche der resultierenden Kurven werden in der qualitativen Analyse auch weitere, nicht in Kennwerte zu fassende Faktoren der bewerteten Speicher berücksichtigt. Außerdem werden zukünftige Entwicklungspotentiale einbezogen.

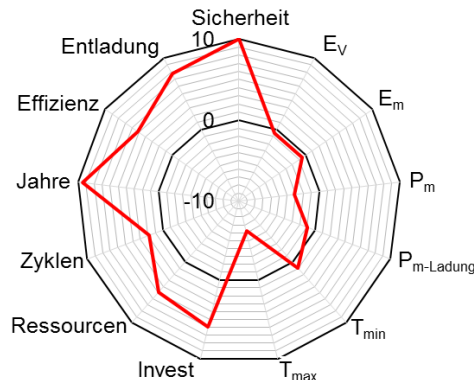


Abbildung 8: Ausgewähltes Spinnendiagramm für die Bewertung von Pb-LongLife-Batterien für den Einsatz in EVs. Die Größen werden im Kapitel 3 definiert.

In der Analysephase werden LiBs als die elektrochemischen Energiespeicher mit dem höchsten Potential für die Anwendung in EVs, HEVs und stationären Applikationen eingestuft. In der folgenden Implementierung werden dementsprechend die Komponenten von LiBs identifiziert (I1), die merkliche Auswirkungen auf deren Eigenschaften haben. Anschließend werden die Anforderungen für die Bewertung von Batterien (I) auf die LiB-Komponenten übertragen (I2).

2.6.2 Benchmarking von Lithiumbatteriekomponenten

In der Phase der Zielsetzung werden zunächst die Kennwerte identifiziert (Z1), welche die in I-12 ermittelten Anforderungen der Komponenten beschreiben. Zudem werden, sofern möglich, Ausschlusskriterien für die einzelnen Anforderungen ermittelt (Z2). Dies erfolgt applikationsspezifisch.

Die Bewertungsskalen (Z3) können, im Gegensatz zu der Bewertung elektrochemischer Speicher (I, Z3), nicht auf Grundlage von Ziel- und Mindestwerten für die Anforderungen definiert werden. Stattdessen werden die Skalen auf Basis der Komponenten mit dem besten und schlechtesten Kennwert festgelegt. Dies führt dazu, dass Bewertungsfaktoren von mehr als 10 beziehungsweise weniger als 1 nicht erhalten werden können.

Im Rahmen der Vergleichsphase werden zunächst die Kennwerte der Komponenten ermittelt (V1). Anschließend werden die Bewertungsfaktoren auf Grundlage der in Z3 definierten Skalen berechnet (V2). Dies erfolgt analog zu den elektrochemischen Speichern (Gl. 40). Die Werte für KW_1 und KW_{10} sind die Kennwerte der schlechtesten und besten Komponente für die jeweilige Anforderung. Der nächste Schritt umfasst die Bewertung der Komponenten ohne die Einrechnung der Priorisierungsfaktoren (V3). Im Gegensatz zu der Bewertung elektrochemischer Speicher erfolgt die quantitative Analyse für Lithiumbatteriekomponenten nicht applikationsspezifisch. Es werden lediglich Ausschlusskriterien für die jeweiligen Anwendungen beachtet.

Wie für die Analyse des Speicherbenchmarking (I, A1) werden für die Komponenten die besten Vertreter identifiziert (A1). Dies erfolgt auf Grundlage der quantitativen Bewertung und durch zusätzliche qualitative Faktoren unter Berücksichtigung zukünftiger Entwicklungspotentiale. Der Einsatz von Netzdiagrammen dient einer besseren Visualisierbarkeit der Ergebnisse.

In der Implementierungsphase wird im ersten Schritt das zukünftige Potential von Hochvoltkathoden eingeschätzt. Auf Grundlage des entwickelten Modells wird im Anschluss daran ein neues Elektrolytsystem für LiBs in das Bewertungsmodell implementiert.

3 Applikationsspezifische Bewertung elektrochemischer Speicher

Im Folgenden werden elektrochemische Energiespeicher im Hinblick auf deren Applikation in stationären und mobilen Systemen mittels Benchmarking bewertet. Das Ziel besteht darin zu analysieren, welcher Speicher für welche Anwendung am besten geeignet ist und worin die vordringlichen Entwicklungsfelder liegen. Stellvertretend für stationäre Anwendungen wird ein autarker 4-Personenhaushalt mit einem Photovoltaik-Speichersystem betrachtet. Mobile Systeme gliedern sich in rein batterieelektrische und hybridelektrische Fahrzeuge auf.

3.1 Anforderungen

Die Bewertung berücksichtigt verschiedene Anforderungen. Die Betriebssicherheit des Speichers wird durch den Bewertungsfaktor $BW(\text{Sicherheit})$ eingestuft. Gemäß Gl. 42 berücksichtigt dieser die Wahrscheinlichkeit und die Auswirkung eines Sicherheitsvorfalls. Die Faktoren werden auf Grundlage einer Analyse von Literatur und Datenblättern eingestuft.

$$BW(\text{Sicherheit}) = \text{Wahrscheinlichkeit} \times \text{Auswirkung} \quad \text{Gl. 42}$$

Die spezifische Energiedichte ist entscheidend für die Dimensionierung des Speichers, wobei sowohl der gravimetrische (E_m , Wh/kg) als auch der volumetrische (E_v , Wh/l) Kennwert erfasst wird. Die Bewertung berücksichtigt jeweils den Kennwert von derzeitigen Batteriesystemen auf Batteriepackebene mit Management ohne Kühlsystem. Für Redoxflusssysteme wird lediglich die Speicherkomponente betrachtet.

Eine weitere Anforderung ist die spezifische, gravimetrische Leistungsdichte in W/kg. Dabei wird jeweils der Stand von derzeitigen Batteriesystemen auf Batteriepackebene mit Management ohne Kühlsystem betrachtet. Für Redoxflusssysteme geht lediglich der auf die Leistungskomponente bezogene Wert in die Bewertung ein. Zusätzlich wird zwischen der Nennleistungsdichte (P_m), die für längere Perioden (> 5 min) aufrechterhalten werden kann, und der Peakleistungsdichte (P_{m-Peak}), die für Perioden von 2 bis 10 s abgerufen wird, unterschieden.

Die spezifischen Investitionskosten in €/kWh dienen zur Beschreibung des Kostenfaktors.

Ein weiterer Faktor, der die spezifischen Kosten des Speichers bestimmt, ist die Lebensdauer des Speichers. Diese kann in einen zyklischen (Nennkapazitätsdurchsätze) und einen kalendarischen (Jahre) Wert unterteilt werden. Beide Werte basieren in der folgenden Betrachtung auf Herstellerangaben, die unter Laborbedingungen erhalten wurden ($T \approx 23^\circ\text{C}$; SoC $\approx 60\%$; DoD $\approx 80\%$; $C_{Rate} \approx \pm 1\text{ C}$).

Die Energieeffizienz in % (Gl. 19) als Produkt aus faradayschem und coulombschem Wirkungsgrad ist eine weitere Komponente, welche die spezifischen Kosten des Speichers beeinflusst.

Die Selbstentladung, in % pro Monat, kann aus Herstellerdatenblättern extrahiert werden und gibt Auskunft, wie schnell der Speicher die gespeicherte Energie verliert.

Der Temperaturbereich, in dem der Speicher geladen und entladen werden kann, ist vor allem für mobile Anwendungen ausschlaggebend.

Zusätzlich bewertet der Ressourcenbewertungsfaktor die Verfügbarkeit der im Speicher enthaltenen Rohstoffe. Der Kennwert erfasst die erschlossenen Rohstoffreserven der im Speichersystem eingesetzten, limitierten Rohstoffe, unter Berücksichtigung der jeweiligen theoretischen Energiedichte. Für Nickelmetallhydridakkumulatoren werden beispielsweise der Ni- und La-Gehalt berücksichtigt. Nach Gl. 43 wird aus den Rohstoffreserven *Reserven*,

und der Masse m_i des jeweiligen Rohstoffs, der für 1 kWh benötigt wird, die zugängliche Energiemenge $E_{Reserven}$ berechnet. Dabei wird der Minimalwert (Min) der im Elektrodenmaterial enthaltenen Rohstoffe betrachtet. Die vorhandenen Rohstoffreserven werden in der vorliegenden Arbeit aus dem Abbaureport der USA von 2011 extrahiert³⁴. Diese sind in Tabelle 27, gemeinsam mit den in Lithiumbatterieelektroden eingesetzten Rohstoffen, aufgelistet. Aufbauend auf den Kennzahlen für die zugängliche Energie aus den Rohstoffreserven ($E_{Reserven}$) wird ein Bewertungsfaktor $BW(E_{Reserven})$ gebildet.

$$E_{Reserven} = \text{Min} \left(\frac{Reserven_i}{m_i(1 \text{ kWh})} \right) = \text{Min} \left(\frac{Reserven_i}{\frac{Q_i(1 \text{ kWh}) \cdot M_i}{z_i F}} \right) = \text{Min} \left(\frac{Reserven_i}{\frac{1000 \text{ Wh} \cdot M_i}{U_i \cdot z_i F}} \right) \quad \text{Gl. 43}$$

$Reserven_i$: zugängliche Rohstoffreserven der Ressource i ; $m_i(1 \text{ kWh})$: Masse des Elements i für 1 kWh; $Q_i(1 \text{ kWh})$: Ladungsmenge des Elektrodenmaterials i für 1 kWh; M_i : Molmasse der Ressource i ; z_i : Ladungszahl des Elektrodenmaterials i ; U_i : Nennspannung des Elektrodenmaterials i .

3.2 Applikationen

Es existiert eine Vielzahl von Anwendungsfeldern für elektrochemische Speicher. Eine Übersicht ist in Abbildung 9 gegeben. Für portable Systeme sind lithiumbasierte Akkumulatoren ausgereift und haben die Zielwerte weitgehend erreicht. In der folgenden Betrachtung wird dementsprechend die Anwendung in stationären Systemen und im Transport vertieft. Anwendungen im stationären Bereich teilen sich in dezentrale und zentrale Systeme auf. Letztere können zur Netzstabilisierung oder als Zwischenspeicher, beispielsweise für die Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen eingesetzt werden. Dezentrale Speicher können in der Notstromversorgung, beispielsweise in Atomkraftwerken oder in vom Stromnetz entkoppelten, autarken Systemen, Anwendung finden.

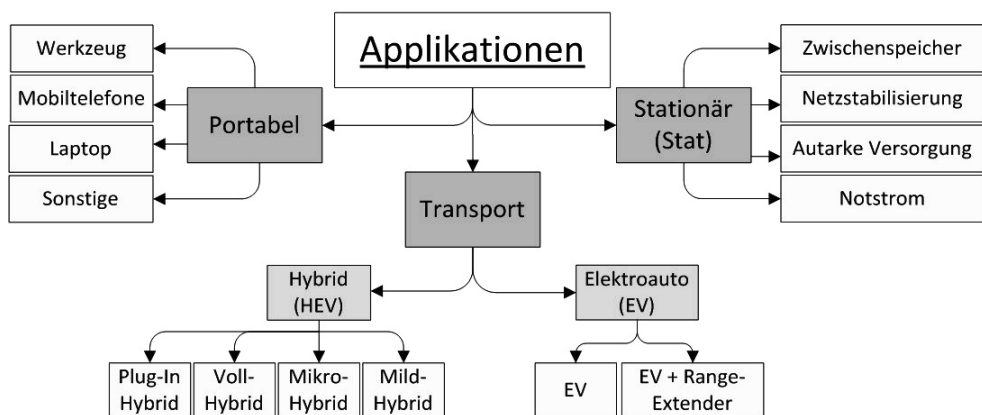


Abbildung 9: Übersicht der Applikationsfelder elektrochemischer Speichersysteme.

Im Transportsektor kommen elektrochemische Speicher in der Hauptsache in batterieelektrischen und hybridelektrischen Fahrzeugen zum Einsatz. Letztere teilen sich mit zunehmendem Energiegehalt der Batterie in Micro- (<1 kWh), Mild- (<2 kWh), Voll- (<5 kWh) und Plug-In-Hybride (5-15 kWh) auf³⁵. Elektrofahrzeuge auf Basis elektrochemischer Speicher lassen sich in Automobile mit (EV + Range-Extender) und ohne zusätzlichen Energiewandler (EV) unterteilen.

3.2.1 Batterieelektrisches Fahrzeug

Im folgenden Kapitel werden die Mindestanforderungen und Zielwerte sowie deren Priorisierung für Energiespeicher in batterieelektrischen Fahrzeugen diskutiert. Dabei wird ein auf Grundlage des Smart-Fortwo Generation 3, des Mitsubishi i-MiEV und des VW e-UP generiertes EV-Modell zur näheren Betrachtung eingesetzt.

3.2.1.1 Entwicklung des EV-Modells

Abbildung 10-rechts veranschaulicht den Antriebsstrang des EV-Modells mit elektrischen Wirkungsgraden (η) der jeweiligen Bauteile. Die Parameter für die Modellierung befinden sich im Anhang (siehe Tabelle 44). Der Elektromotor ist demnach direkt über einen DC/DC-Wandler mit der Speicherkomponente verbunden. Der Systemwirkungsgrad vom Speicher auf die Straße beträgt in der Praxis zwischen 70 % bis 85 %³⁶ und wird im Modell mit 85 % angenommen. Im Falle des Einsatzes einer Redoxflussbatterie teilt sich der Energiespeicher in einen Energiewandler und eine Speichereinheit auf (Abbildung 10-links). Der Systemwirkungsgrad wird auch in diesem Fall mit 85 % belegt.

Die Werte für den Energieverbrauch pro Kilometer und die maximal benötigte Leistung des EV-Modells werden durch eine Matlab-Simulink basierte Modellierung in Abhängigkeit von der Leermasse des Automobils ohne Speicher und mit Antrieb generiert. Die Modellierung basiert auf dem neuen europäischen Fahrzyklus und wird in der Dissertation von T. Grube näher erläutert [Grube, 2014 #275]. Die in Abbildung 11 veranschaulichten Ergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit der beiden Größen von der Leermasse. Der Gesamtverbrauch des Modells ist die Summe des positiven und negativen mechanischen Energieverbrauchs am Rad. Der Verbrauch wird aus dem Zeitintegral der Leistung berechnet.

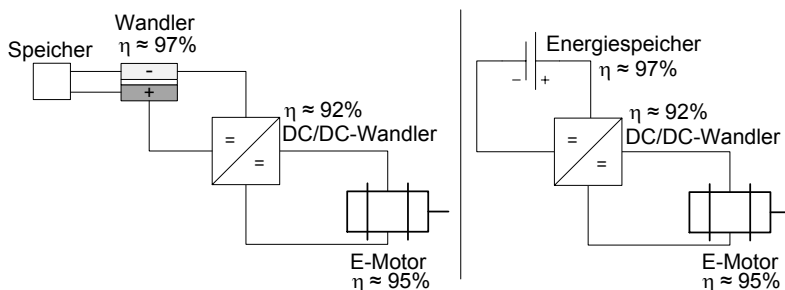


Abbildung 10: Schematisierter Antriebsstrang des EV-Modells. Links: Speicher besteht aus Speicher und Wandler-Komponente. Rechts: Energiespeicher stellt eine Komponente dar.

In Tabelle 2 sind die Kenndaten der drei kommerziell erhältlichen EV-Typen (alle auf Basis von LiBs) sowie des abgeleiteten EV-Modells aufgeführt. Das Leergewicht des betrachteten Automobils beträgt 1.030 kg, genau wie der Mittelwert aus den kommerziellen Fahrzeugen. Die Masse des Energiespeichers macht dabei 200 kg aus. Diese beinhaltet den Speicher selbst sowie das Managementsystem des Speichers. Der mittlere Energiegehalt und die resultierende mittlere Reichweite der kommerziellen Pkws betragen 140 km und 17,2 kWh. Für das EV-Modell verändern sich die beiden Größen durch Variation der Energiedichte des Speichers. Als Peakleistung des Speichers (Abbildung 11, graue Linie) wird nach der Modellierung ein Wert von 95 kW erhalten. Bei einem elektrischen Wirkungsgrad vom Speicher zum Elektromotor von 89 % resultiert daraus eine Motorleistung von 85 kW. Die kommerziellen EVs weisen niedrigere Motorleistungen von etwa 55 kW auf. Dieser Wert ist eng verbunden mit der Beschleunigungszeit von 0 auf 100 km/h ($t_{0-100}(\text{EV-Modell}) = 13,4 \text{ s}$) und der Maximalgeschwindigkeit, ab der die Geschwindigkeit des Fahrzeugs abgeregelt wird.

($v_{max} = 140 \text{ km/h}$). Als Energieverbrauch, der am Speicher pro 100 km aufgewandt werden muss, wird entsprechend der Modellierung ein Wert von 10 kWh pro 100 km erhalten. Der mittlere Verbrauch der kommerziellen Pkws beträgt 14 kWh/100 km. Der Unterschied ist den Tatsachen geschuldet, dass der reale Lastzyklus nicht dem neuen europäischen Fahrzyklus entspricht, weitere elektrische Verbraucher im realen EV existieren, der Wirkungsgrad der realen Pkw geringer als 85 % ist und dass das zusätzliche Gewicht des Fahrers im EV-Modell vernachlässigt wird.

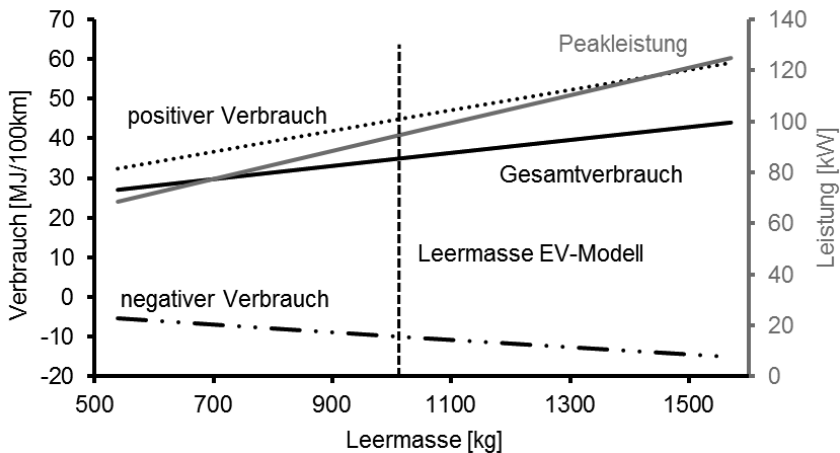


Abbildung 11: Abhängigkeit der maximalen Leistung des Speichers (graue Linie) und des Energieverbrauchs (schwarze Linien) am Speicher in Abhängigkeit von der Automobilleermasse für das EV-Modell mit einem Wirkungsgrad von 85 % nach dem neuen europäischen Fahrzyklus.

Das Volumen der Batterie ist für die kommerziellen Pkw nicht publiziert und wird für die Betrachtung im EV-Modell mit 100 l der Hälfte des mittleren Kofferraumvolumens der Pkws angeglichen. Wird zusätzlich eine Alterungsreserve für den Speicher von 80 % einkalkuliert, ergeben sich Werte für den Energieverbrauch von 12,2 kWh pro 100 km beziehungsweise eine Peakleistung 120 kW für den Speicher und 106 kW für den Elektromotor.

Tabelle 2: Kenndaten von Elektroautos

Modell	Reichw. [km]	EV- Masse [kg]	Speicher [kg; L]	E [kWh]	P_{Peak} [kW]	t_{0-100} [s]	v_{max} [km/h]	Verbrauch [kWh/100km]
Smart Fortwo 3	140	900	n.a.; n.a.	17,6	55	13	120	15,1
Mitsubishi i-MiEV	150	1.110	n.a.; n.a.	16	49	15,9	130	13,5
VW e-UP	130	1.085	240; n.a.	18	60	11,3	135	13,8
Mittelwert	140	1.030	200; n.a.	17,2	55	13,4	130	14,0
EV-Modell		1.030	200; 100	-	95	13,4	130	10
EV-Modell mit Alterungsreserve		1.030	200; 100	-	120	13,4	130	12,2

3.2.1.2 Energiedichte

Je nachdem welche Energiedichte der Speicher aufweist und welche Zyklentiefe (DoD) angelegt wird, verfügt das EV über unterschiedliche Reichweiten. Abbildung 12 zeigt die Abhängigkeit der Reichweite von der Energiedichte und der Zyklentiefe des Speichers. Als Energieverbrauch wird der Wert des EV-Modells mit Altersungsreserve von 12,2 kWh/100km angenommen. Das Batteriegewicht wird in erster Näherung nicht variiert und beträgt 200 kg, in Anlehnung an Tabelle 2.

Unter der Annahme, dass die Reichweite eines EVs mindestens 100 km beträgt, führt dies bei einer Entladetiefe von 80 % zu einer minimalen Energiedichte von 76 Wh/kg. Für eine angestrebte Reichweite von 500 km wird ein Wert von 381 Wh/kg für die Speicherkomponente benötigt. Derzeitige LiBs für EVs weisen Energiedichten von etwa 90 Wh/kg auf. Mit der in Abbildung 12 dargestellten Näherung in Einklang liegen die angegebenen Maximalreichweiten von LiB basierten Fahrzeugen derzeit bei über 100 km (siehe Tabelle 2).

Betrachtet man zusätzlich die Abhängigkeit der Reichweite von der volumetrischen Energiedichte des Speichers (E_V) sowie dem Batterievolumen (V_{Bat}), ergibt sich der in Abbildung 13 skizzierte Zusammenhang. Es wird eine lineare Abhängigkeit der Reichweite von E_V und V_{Bat} erhalten. Für eine Mindestreichweite von 100 km wird bei einem Batterievolumen von 100 l und einer Zyklentiefe von 80 % eine Energiedichte von 152 Wh/l benötigt. Um eine Reichweite von 500 km bei gleichbleibendem Volumen zu erreichen, benötigt man einen Wert von 762 Wh/l.

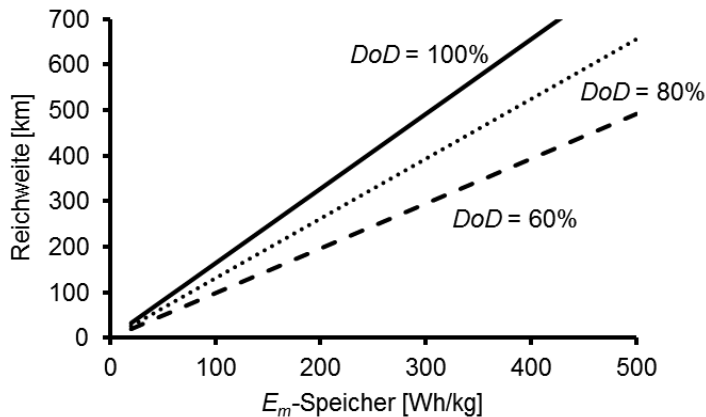


Abbildung 12: Abhängigkeit der Reichweite von der Energiedichte des Speichers für verschiedene Entladetiefen (DoD) für das EV-Modell mit einem Batteriegewicht von 200 kg und einem Energieverbrauch von 12,2 kWh/100km.

3.2.1.3 Leistungsdichte

Die nötige Leistungsdichte für die Entladung des Speichers hängt von der Leistung des Elektromotors sowie der Speichermasse im EV ab. Die in Tabelle 2 aufgezeigten Werte für die Leistung stellen dabei Peakleistungen dar, die für Pulsbelastungen von etwa 2 min aufrechterhalten werden können (Wert des Smart-Fortwo)¹⁷. Unter der Annahme eines Wirkungsgrads von 89 % (siehe Abbildung 10-rechts) vom Speicher zum Elektromotor sowie einer Altersungsreserve für den Speicher von 80 % ergibt sich der in Abbildung 14 aufgezeigte Verlauf für die Speicherleistungsdichte ($P_{m-Speicher}$).

Bei einer Motorleistung von 55 kW (Mittelwert der kommerziellen Pkw) und einer Speichermasse von 200 kg (EV-Modell) wird eine Leistungsdichte des Speichers von 390 W/kg benötigt. Dieser Wert wird als minimale Leistungsdichte für die Entladung des

Energiespeichers in EVs definiert. Unter Annahme einer reduzierten Speichermasse von 100 kg und einer erhöhten Motorleistung von 85 kW (EV-Modell) kann ein Zielwert von 1.190 W/kg für die Leistungsdichte bei der Entladung des Energiespeichers in EVs abgeleitet werden.

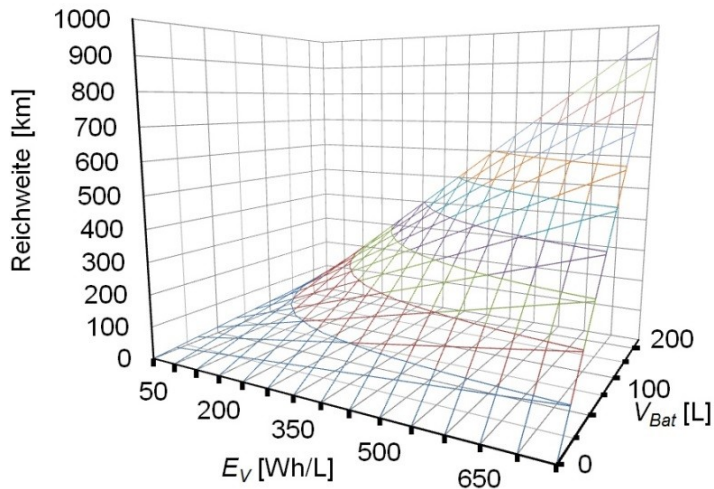


Abbildung 13: Abhängigkeit der EV-Reichweite von der volumetrischen Energiedichte (E_v) und dem Batterievolumen (V_{Bat}) bei einer Zyklientiefe von 80 %, einem Energieverbrauch von 12,2 Wh/km und einer Speichermasse von 200 kg.

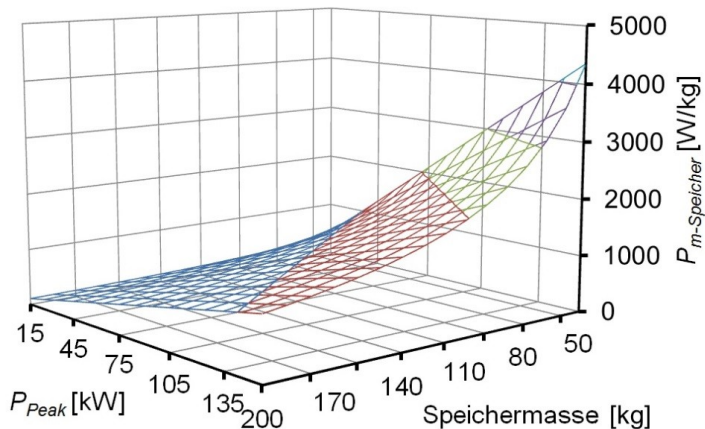


Abbildung 14: Abhängigkeit der notwendigen Leistungsdichte des Speichers von der Speichermasse und der Peakleistungsdichte des Elektromotors bei einem Wirkungsgrad vom Speicher zum Elektromotor von 89 % und einer einberechneten Alterungsreserve von 80 %.

Die Entladungstiefe während eines Entladungspulses ist für einen Wirkungsgrad vom Speicher zum Elektromotor von 89 %, einer Speichermasse von 200 kg und einer Pulsbelastungen von 2 min, in Abhängigkeit von der Motorleistung und der Energiedichte des Speichers in Abbildung 15 aufgezeigt. Für eine Leistung von 85 kW (EV-Modell) wird demnach eine Energiemenge von 3,2 kWh durchgesetzt. Für eine LiB mit einer Energiedichte von 90 Wh/kg (entspricht etwa dem Wert einer aktuellen LiB) ergibt sich eine Entladungstiefe von 18 %. Dieser Wert wird im Kapitel 4.2 für die Berechnung von minimalen Partikeldurchmessern für die Applikation im EV verwendet.

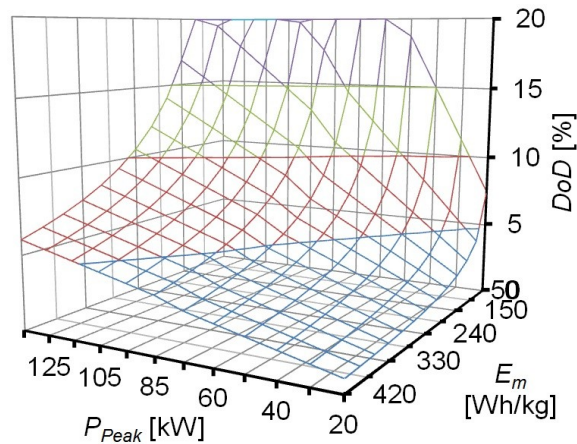


Abbildung 15: Entladungstiefe während einer 2-minütigen Pulsentladung in Abhängigkeit von der Peakleistung und der Energiedichte des Speichers für eine Speichermasse von 200 kg und einen Wirkungsgrad vom Speicher zum Elektromotor von 89 %.

3.2.1.3.1 Ladung

Neben der Entladeleistung ist die Ladeleistung ein wichtiger Kennwert für die Bewertung von Speichern. In der EU werden die Ladekonzepte des Batterietauschs, der Ladung an öffentlichen Ladesäulen, der induktiven Ladung, der Ladung am Hausnetz sowie der Ladung am Arbeitsplatznetz diskutiert³⁸. Im Folgenden wird lediglich die Ladung an bereits bestehenden Stromnetzen betrachtet (Haus und Arbeitsplatz). Diese kann mit unterschiedlichen Leistungen erfolgen, je nachdem, ob mit Drehstrom (400 V, Phasenfaktor = 1,7) oder Wechselstrom (230 V, Phasenfaktor = 1) geladen wird. Betrachtet man die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte für Ladezeiten derzeitiger EVs, erhält man als Mittelwerte für Normal- (230 V) und Schnellladung (400 V) 6,5 h und 0,83 h.

Tabelle 3: Daten zur Ladung von Elektroautos

Modell	Ladezeit _{230V} [h] ^a	Ladezeit _{400V} [h] ^a
Smart Fortwo – 3°	8	1
Mitsubishi i-MiEV	6	0,5 (80 %)
VW e-UP	5	1
EV-Modell	6,5	0,83

[a]: Optimale Werte bei 23 °C für die vollständige Ladung des Speichers. Abweichende Ladeschlusskriterien werden in Klammern angegeben.

Für eine Ladezeit bei der Schnellladung von 0,83 h erhält man den in Abbildung 16 skizzierten, linearen Zusammenhang zwischen Ladeleistung und Energiedichte des Speichers. Diese ist proportional zum Energiegehalt bei einem konstanten Speichergewicht von 200 kg. Für den im Kapitel 3.2.1.2 definierten Zielwert von 381 Wh/kg für die Energiedichte des Speichers wird somit eine Ladeleistung von 102 kW benötigt. Das entspricht Stromstärken von 147 A bei 400 V beziehungsweise 430 A bei 230 V. Der resultierende Zielwert für die Leistungsdichte der Ladung des Speichers beläuft sich auf 510 W/kg. Für eine Energiedichte von 76 Wh/kg (Mindestwert für die Energiedichte) ergibt

sich eine Ladeleistung von 20 kW. Dies entspricht einer minimalen Ladungsleistungsdichte von 100 W/kg.

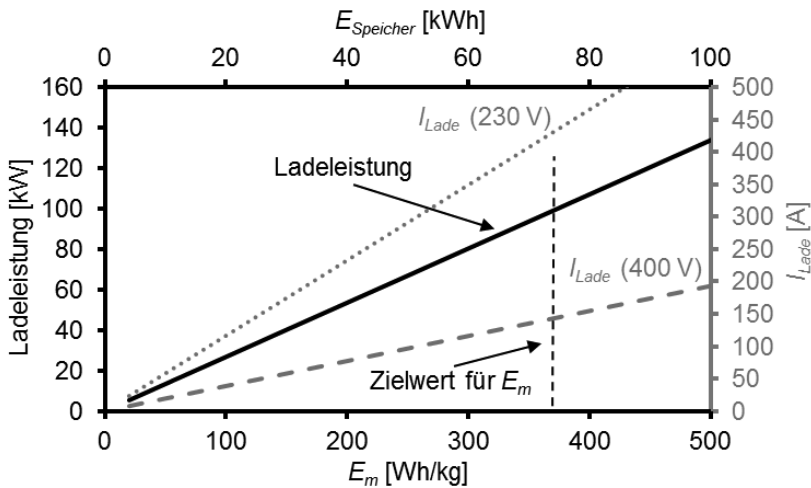


Abbildung 16: Ladeleistung und Ladestromstärke für unterschiedliche Netzspannungen in Abhängigkeit von der Energiedichte des Speichers für eine Ladezeit von 0,83 h, einer Batteriemasse von 200 kg und eines Ladungswirkungsgrades von 90 %.

3.2.1.4 Lebensdauer

Die Lebensdauer des Speichers sollte der Nutzungsdauer des EVs entsprechen. Ansonsten wird es anspruchsvoll, einen definierten Standard für Reichweite und Leistung des Speichers während der Lebensdauer des EVs aufrechtzuerhalten. Derzeit geben Hersteller von LiB basierten EVs begrenzte Garantien für die Speichereinheit: Nissan, Toyota und Opel garantieren eine Lebensdauer von 8 Jahren, Mitsubishi und Renault sagen eine Laufzeit von 5 Jahren zu. Es wird für Laufleistungen zwischen 100.000 und 160.000 km garantiert. Die Abhängigkeit der Zyklenzahl bis zum Lebensende des Speichers von der kalendarischen Lebensdauer des EV sowie der jährlichen Kilometerlaufleistung ist in Abbildung 17 für einen Speicher mit 14 kWh veranschaulicht. Für eine Entladungstiefe von 100 % entsprechen die generierten Zyklenzahlen gleichzeitig den Nennkapazitätsdurchsätzen. Demnach wird für eine Laufleistung von 100.000 km eine zyklische Lebensdauer von 1.000 Nennkapazitätsdurchsätzen benötigt. Dieser Wert wird im Folgenden als Mindestwert für die zyklische Lebensdauer betrachtet. Bei einer kalendarischen Lebensdauer von 20 Jahren und einer jährlichen Laufleistung von 30.000 km bedarf es einer zyklischen Lebensdauer von 6.000 Nennkapazitätsdurchsätzen, welche im Folgenden als Zielwert für die zyklische Lebensdauer definiert wird. Die resultierende Laufleistung von 600.000 km übersteigt die vieler Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor. Der Wert wird so hoch angesetzt, da die im Datenblatt der Speicher angegebene kalendarische und zyklische Lebensdauer unter Laborbedingungen charakterisiert wird und häufig nicht den Werten in realen Systemen entspricht. Zudem ist die Haltbarkeit der elektrischen Bauteile in EVs gegenüber den mechanischen Teilen in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor erhöht. Dies führt zumindest potentiell zu höheren Lebensdauern von EVs. Der Zielwert wird zudem anhand einer hohen Jahreskilometerzahl definiert, da sich diese positiv auf die Gesamtkosten von EVs auswirkt³⁹. Als Ziel- und Mindestwert für die kalendarische Lebensdauer werden 20 und 5 Jahre angesetzt.

Zusätzlich ist in Abbildung 18 die Abhängigkeit der notwendigen zyklischen Lebensdauer von der Speicherenergie für die definierte Ziellaufleistung von 600.000 km (20 Jahre,

30.000 km/a) aufgezeigt. Dementsprechend nimmt die notwendige zyklische Lebensdauer reziprok mit der Energiedichte des Speichers ab (siehe Abbildung 18).

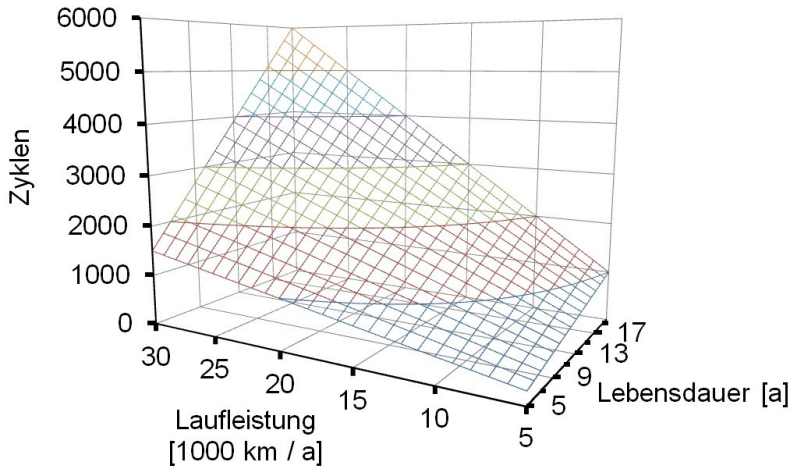


Abbildung 17: Zyklenzahl des Speichers in Abhängigkeit von der jährlichen Kilometerlaufleistung und der kalendarischen Lebensdauer für einen Speicher mit 14 kWh.

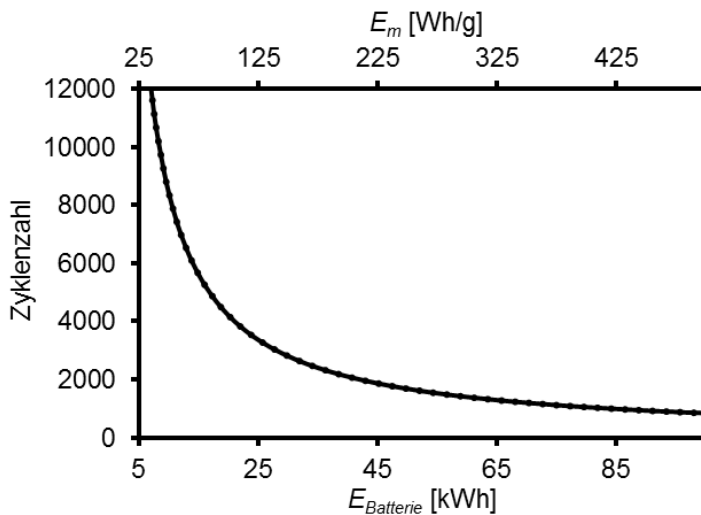


Abbildung 18: Notwendige Zyklenzahl bis zum Lebensende des Speichers in Abhängigkeit von der Speicherenergie (bzw. der Energiedichte bei einer Speichermasse von 200 kg) für eine Jahreskilometerleistung von 30.000 km und eine Laufzeit von 20 Jahren.

3.2.1.5 Effizienz

Mit abnehmender Effizienz des Speichers steigt der Energieverbrauch ebenso wie die Investitionskosten. In Abbildung 19 ist eine entsprechende Auftragung für den für das EV-Modell berechneten Energieverbrauch von 12,2 Wh/km beziehungsweise für Investitionskosten von 300 €/kWh bei einer Speichereffizienz von 97 % dargestellt. Es kommt demnach zu einer 50 %igen Zunahme der Investitionskosten und des Energieverbrauchs, wenn die Speichereffizienz auf 65 % absinkt. Dies wird als Mindestwert für Effizienz des Energiespeichers angenommen, während ein Energiewirkungsgrad von 100 % als Zielwert herangezogen wird.

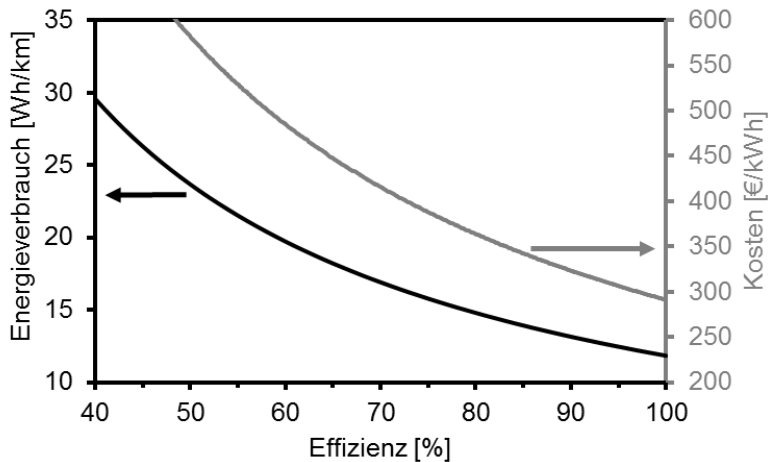


Abbildung 19: Investitionskosten und Energieverbrauch des Speichers in Abhängigkeit von der Speichereffizienz für das EV-Modell.

3.2.1.6 Selbstentladung

Abbildung 20 veranschaulicht die Abnahme der Speicherenergie in Abhängigkeit von der reversiblen Selbstentladung und der Lagerzeit, unter Berücksichtigung einer Speicherenergie von 14 kWh. Der Mindestwert wird mit 12 %/Monat definiert. Hierbei beträgt der restliche Energiegehalt nach einer Lagerzeit von zwei Monaten weniger als 80 % der initialen Energie. Der Zielwert wird mit 0 %/Monat festgelegt.

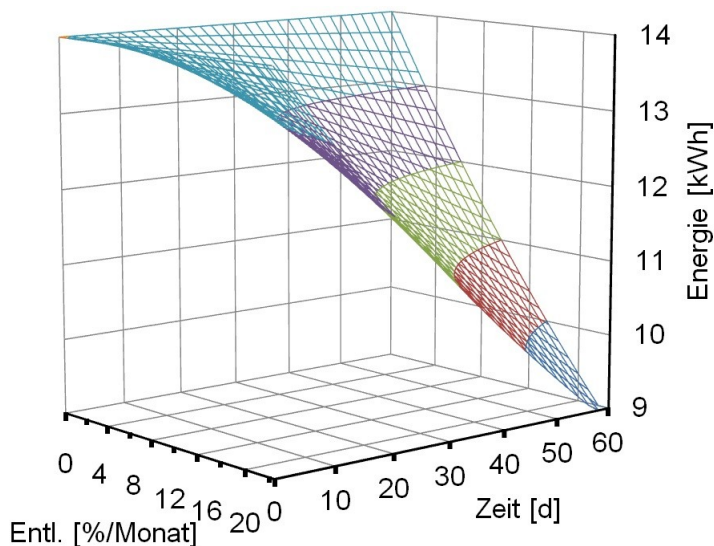


Abbildung 20: Zeitlicher Energieverlust eines Speichers mit 14 kWh in Abhängigkeit von der Selbstentladung.

3.2.1.7 Investitionskosten

Der Einfluss der Investitionskosten auf die Speicherkosten ist für unterschiedliche Speicherenergien in Abbildung 21 aufgetragen. Um einen Wert von 8.000 € nicht zu überschreiten, müssen die Investitionskosten für eine Speichergröße von 14 kWh unterhalb von 600 €/kWh bleiben. Dieser Wert macht im Allgemeinen ein Drittel der EV-Kosten aus

und wird als Maximalwert für den Speicher angenommen. Als Zielwert werden Investitionskosten von 50 €/kWh angesetzt. Bei diesem Wert betragen die Speicherkosten eines 14 kWh-Speichers 700 €.

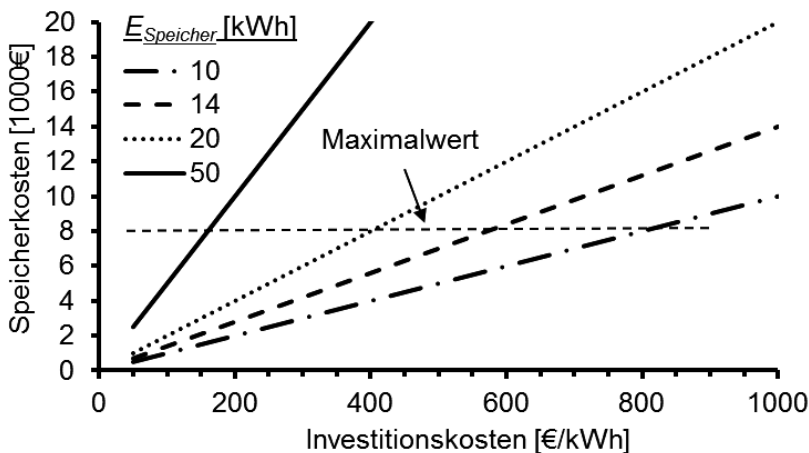


Abbildung 21: Investitionskosten für den Speicher in Abhängigkeit von den Kosten pro kWh für unterschiedliche Speichergößen.

3.2.1.8 Abgeleitete Ziel- und Mindestwerte für das EV-Modell

Somit können für die Applikation von Speichern in EVs die in Tabelle 4 aufgelisteten Ziel- und Mindestwerte hergeleitet werden. Vergleicht man die generierten Werte mit den EV-Zielwerten der USA (DoE), Japans (NEDO) und von Daimler, treten vor allem Unterschiede zu den Zielwerten des DOE und Daimler auf. Diese sind durchweg niedriger als die des EV-Modells und des NEDO. Der einzig vom NEDO angegebene Zielwert für die Ladungsleistungsdichte von 33 W/kg ist zudem deutlich geringer als der im EV-Modell definierte Wert. Von den verschiedenen Organisationen werden Zielwerte für die volumetrische Energiedichte, die Effizienz sowie die Selbstentladung genauso wie Mindestwerte nicht dokumentiert. Entsprechend der definierten Mindest- und Zielwerte können einheitliche Bewertungsskalen von 1, für den Mindestwert, bis 10, für den Zielwert, für die Bewertung der Energiespeicher in EVs definiert werden (siehe Kapitel 2.6).

Die aufgeführten Ziel- und Mindestwerte für den Energiespeicher werden entsprechend des Diagramms in Abbildung 22 priorisiert. Die Einstufung der Priorisierungsfaktoren erfolgt qualitativ auf Grundlage des Unterschieds zwischen den definierten Zielwerten für das EV-Modell in Tabelle 4 und dem Stand der Technik elektrochemischer Speicher (siehe Kapitel 3.3). Dabei werden zusätzliche Bewertungsfaktoren für die Sicherheit und die Ressourcen eingeführt. Speicher für EVs stellen somit hohe Anforderungen an die Energiedichte, die Investitionskosten und die Sicherheit des Speichers. Die Anforderungen an die Leistungsdichte werden aufgrund der großen Dimensionen des Speichers (~14 kWh) von den meisten elektrochemischen Systemen erfüllt. Ihr werden daher verhältnismäßig geringe Priorisierungsfaktoren zugeordnet.

Tabelle 4: Mindest- und Zielwerte für das EV-Modell sowie des US Department of Energy (DoE) und der japanischen New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)

Anforderung	EV-Modell		DoE -2020 ⁴⁰	NEDO -2020 ⁴¹	NEDO -2030 ⁴¹	Daimler ⁴²
	Mindestwert	Zielwert				
E_m [Wh/kg] ^a	76	381	133	250	700	140
E_v [Wh/l] ^a	152	761	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$P_{m-Entladung}$ [W/kg]	390	1.190	266	1.500	1.000	600
$P_{m-Ladung}$ [W/kg]	100	510	33	n.a.	n.a.	n.a.
Nennkapazitäts- dursätze ^b	1.000	6.000	1.600	4.000	4.000	n.a.
Jahre ^b	5	20	10	13	13	10
$\eta_{Speicher}$ [%]	65	100	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Selbstentladung [%/Monat]	12	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T-Betrieb [°C]	-20 – 60	-30 – 85	-40 – 85	n.a.	n.a.	n.a.
Kosten [€/kWh]	600	50	110	170	40	250
Reichweite [km]	100	500	n.a.	n.a.	480	n.a.

[a]: Auf Grundlage des Batteriepacks mit Management und ohne Kühlung; [b]: Wert bei Raumtemperatur.

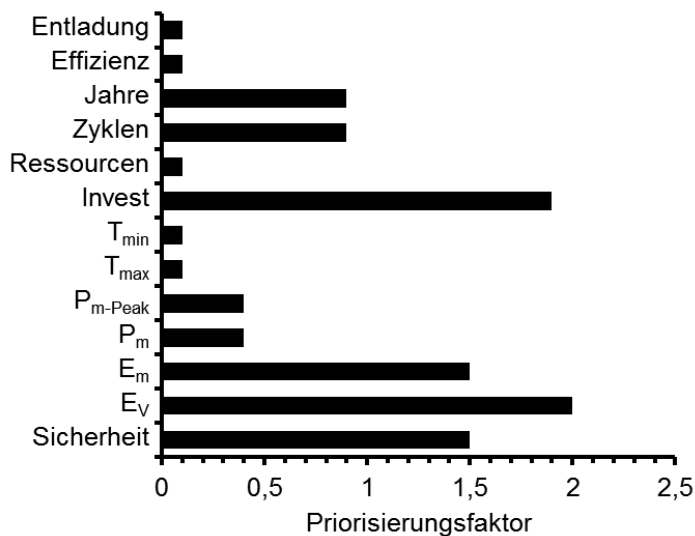


Abbildung 22: Priorisierung der Anforderungen für die Applikation von Energiespeichern in EVs.

3.2.2 Hybridelektrisches Fahrzeug

Stellvertretend für die Anwendung von hybridelektrischen Fahrzeugen im Transport wird ein serieller Brennstoffzellenhybrid für einen Horizontalkommissionierer betrachtet, der für 24 h Dauerbetrieb in Lagerhallen ausgelegt ist. Das System verfügt über eine Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit einer Leistung von 1,3 kW und wird aufgrund der vorliegenden Daten eines 2010 konstruierten Demonstrators im IEK-3 exemplarisch betrachtet⁴³. Der Begriff der Hybridisierung in der Antriebstechnik ist so definiert, dass in einem Antriebsstrang mindestens zwei unterschiedliche Energiespeicher und Energiewandler verknüpft sind⁴³⁻⁴⁴. Es existieren verschiedene Arten der Hybridisierung. Dabei lässt sich prinzipiell zwischen parallelen, seriellen sowie Mischhybriden unterscheiden.

3.2.2.1 Beschreibung des HEV-Modell

Das hier betrachtete System stellt, wie in Abbildung 23 veranschaulicht, einen seriellen, elektrischen Hybrid dar. Auf die anderen Hybridsysteme wird hier lediglich verwiesen⁴³⁻⁴⁴. Im fokussierten System stellt der Methanoltank der Brennstoffzelle den primären Energiespeicher dar. Der Energiespeicher sowie die Brennstoffzelle sind direkt mit dem Elektromotor verbunden. Die DMFC ist über einen DC/DC-Wandler mit Speicher und Motor verknüpft. Bremsenergie sowie überschüssige Energie aus der DMFC werden in den Speicher gespeist. Der Energiespeicher kann nicht von außen aufgeladen werden. Die Aufgaben des Speichers im Hybrid können wie folgt definiert werden⁴³:

- Der Gesamtsystemwirkungsgrad wird vor allem durch die Möglichkeit der Bremskraftrekuperation erhöht ($\eta_{\text{gesamt}} \approx 25\%$).
- Die Systemkosten werden verringert, da die Brennstoffzelle kleiner ausgelegt werden kann. Die DMFC muss lediglich ausreichend Leistung für den mittleren Fahrbetrieb aufweisen. Die Lastspitzen werden vom Speicher abgedeckt.
- Die Alterung der DMFC wird durch einen quasi-stationären Betrieb stark verringert.
- In diesem Zusammenhang steht auch die Nutzung des Speichers beim Kaltstart des Systems. Dies reduziert ebenfalls die Brennstoffzellenalterung.
- Falls es zu einem Ausfall der DMFC kommt, stellt der Speicher genug Energie bereit, um das Fahrzeug aus dem Gefahrenbereich zu manövrieren. Dies wird durch das Kriterium einer Notfallreserve im Speicher für einen 20 minütigen Normalbetrieb realisiert.

Durch die Bereitstellung der Notfallreserve folgt eine Überdimensionierung der Speicherkomponente, die in HEVs nicht entsprechend berücksichtigt werden muss. Für die Entwicklung des HEV-Modells wird sie nicht berücksichtigt.

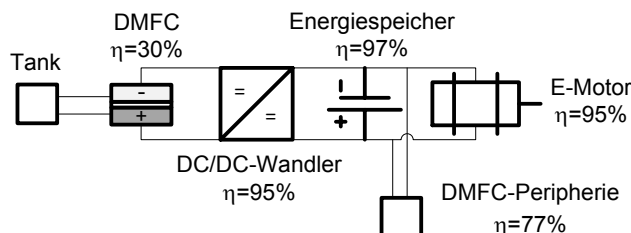


Abbildung 23: Antriebsstrang des betrachteten DMFC-Batteriehybrids⁴³.

Aus den Daten des 12.000-Stunden-Betriebs des Hybrid-Demonstrators kann der in Abbildung 24 teilweise veranschaulichte Lastzyklus für den Energiespeicher extrahiert werden⁴³. Es wird ein dynamischer Zyklus erhalten, der sich alle 4 h wiederholt. Aus diesem können Kennwerte für den Energiespeicher sowie der in der Applikation auftretende Energiedurchsatz abgeleitet werden. Der gesamte Energiedurchsatz beträgt 1.150 Wh/h.

Dabei werden 566 Wh/h entladen und 581 Wh/h geladen. Somit ergibt sich näherungsweise ein Energiewirkungsgrad für den Speicher von $\eta_{Wh} \approx 97\%$. Die Peakwerte für Lade- und Entladeleistungen im vorliegenden Lastprofil betragen 5,2 und -5,6 kW. Zusätzlich treten unregelmäßig Entladepeaks während des Anhebens von Gütern von -12 kW auf⁴³. Die jeweilige Belastungsdauer beläuft sich auf 2 s. Die maximale Entlade- und Ladeenergie, die an einem Stück durchgesetzt wird, beträgt -420 Wh und 270 Wh. Die notwendige Energie des Speichers ergibt sich als Summe aus der minimalen Energie für den normalen Betrieb und einer Alterungsreserve, welche die Abnahme der Kapazität des Speichers im Betrieb ausgleicht. Somit muss der Speicher mit einer berücksichtigten Alterungsreserve von 20 % eine Energie von mindestens 520 Wh bereitstellen.

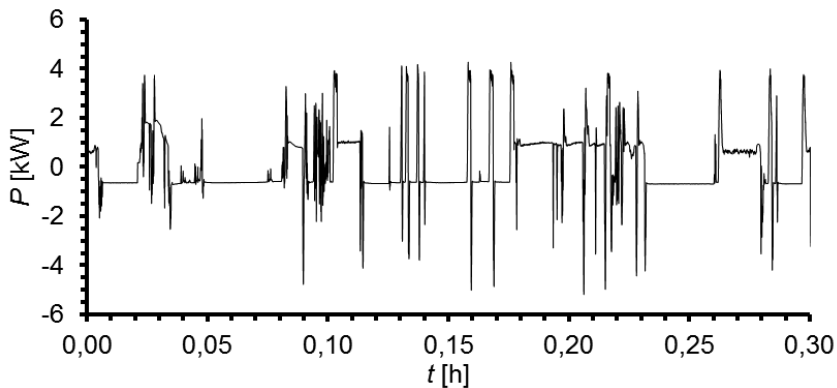


Abbildung 24: Lastzyklus für den Zyklus des Energiespeichers im DMFC Hybrid, extrahiert aus⁴³.

Das Volumen und die Masse des derzeitigen Speichers im System betragen 17,78 l und 17,80 kg. Da der maximal auftretende Energiedurchsatz des HEV-Modells im Vergleich zum DMFC-Hybriden stark vermindert ist (419 Wh vs 1.000 Wh), können entsprechend die Werte für Volumen (7,45 l) und Masse (7,46 kg) verringert werden. Tabelle 5 beinhaltet die detaillierten Kennwerte des Energiespeichers im Überblick.

Tabelle 5: Kennwerte des Energiespeichers im HEV-Modell

Kennwert	Wert
Energiedurchsatz	+581 Wh/h -566 Wh/h
Maximale Energie	+272 Wh -419 Wh
Speicherenergie ^a	520 Wh
Peakleistung	+5.185 W -12.084 W
Leistungspeakdauer	2,3 s (lade) 1,66 s (entlade)
Volumen	7,45 l
Masse	7,46 kg
Wirkungsgrad	97 %

[a]: Minimale Energie des Energiespeichers mit Alterungsreserve (20 %).

3.2.2.2 Energiedichte

Die Energiedichte der Speicherkomponente hat bei gegebener Speichermasse direkte Auswirkungen auf den Energiegehalt des Speichers und die maximal auftretende Zykltiefe. Die Abhängigkeit der Größen wurde für Energiedichten von 20 bis 500 Wh/kg für Speichermassen zwischen 1 und 50 kg berechnet. Es wurden dabei ein Speicherwirkungsgrad von 97 % und ein maximaler Energiedurchsatz von 420 Wh berücksichtigt. Wie in Abbildung 25 veranschaulicht, verhält sich die maximale Zykltiefe (DoD) reziprok zur Energiedichte (E_m) und zur Speichermasse. Wird eine Altersreserve von 20 % einkalkuliert, ergibt sich eine maximal zulässige Zykltiefe von 80 %. Demnach wird eine Mindestenergiedichte von 70 Wh/kg bei einer Speichermasse von 7,46 kg benötigt. Der Zielwert wird gemäß einer Zykltiefe von 20 % definiert. Diese hat eine geringere Alterung zur Folge. Daraus rührt ein Zielwert für die Energiedichte von 281 Wh/kg bei einer Speichermasse von 7,46 kg.

Neben der gravimetrischen Energiedichte spielt für Hybridsysteme aufgrund eines beschränkten Bauraumes auch die volumetrische Energiedichte eine große Rolle (siehe Abbildung 26). Es ergeben sich Mindest- und Zielwerte von 70 und 289 Wh/l für die volumetrische Energiedichte für Zykltiefen von 80 % und 20 % bei einem Speichervolumen von 7,45 l.

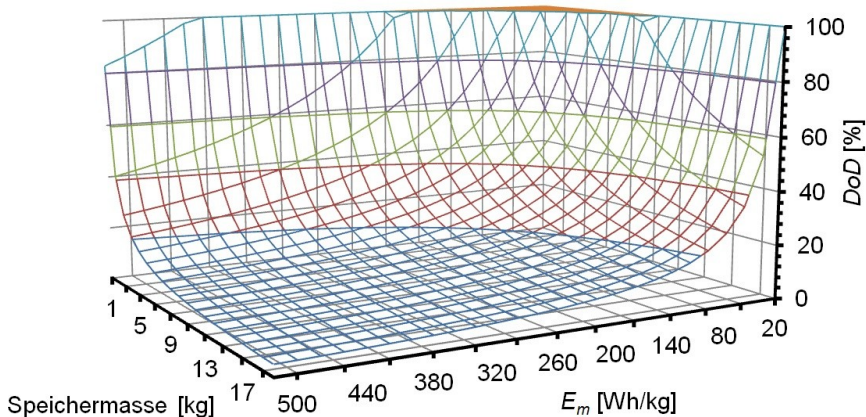


Abbildung 25: Abhängigkeit der maximalen Zykltiefe (DoD) von der Energiedichte (E_m) des Speichers und der Speichermasse (m_{Bat}) für einen maximalen Energiedurchsatz von 420 Wh und einem Speicherwirkungsgrad von 97 %.

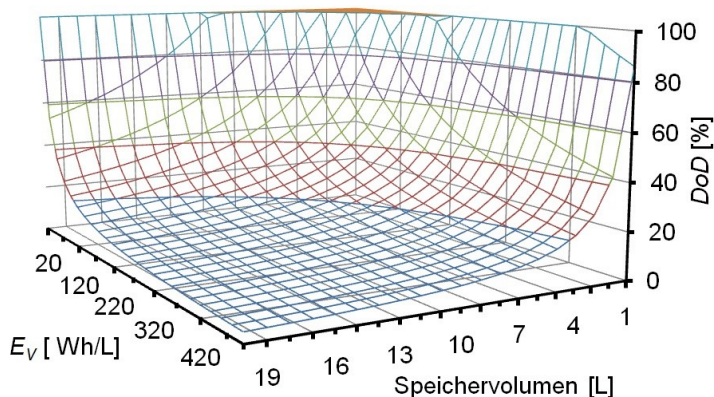


Abbildung 26: Maximale Zykltiefe (DoD) in Abhängigkeit von der volumetrischen Energiedichte (E_v) und dem Speichervolumen für einen Energiedurchsatz von 420 Wh und einen Speicherwirkungsgrad von 97 %.

3.2.2.3 Leistungsdichte

Die Leistungsdichte des Speichers hängt bei gegebenen Peakleistungswerten für Lade- (+5.185 W) und Entladepulse (-12.084 W) von der Speichermasse ab (siehe Abbildung 27). Bei einer Speichermasse von 17,8 kg, welche die Batterie im System mit Notfallreserve wiegt, werden Peakleistungsdichten für Ladung und Entladung von 290 und 680 W/kg benötigt. Um einen Zielwert für die Speichermasse von 5 kg zu erreichen, müssen Peakleistungsdichten von 1.000 und 2.400 W/kg für Ladung und Entladung erreicht werden.

In Abhängig der Energiedichte und der Speichermasse ergeben sich variable Zyklentiefen während eines Entladepeaks. Für die vorliegende Entladungspeakleistung von 12 kW und einer angenommenen Peakdauer von 36 s ergibt sich die in Abbildung 28 skizzierte Auftragung. Für eine Speichermasse von 7,46 kg und einer Energiedichte von 90 Wh/kg (entspricht etwa dem Wert einer aktuellen LiB) ergibt sich eine Entladungstiefe von 10 %. Dieser Wert wird im Kapitel 4.2 für die Berechnung von minimalen Partikeldurchmessern für die Applikation im HEV verwendet.

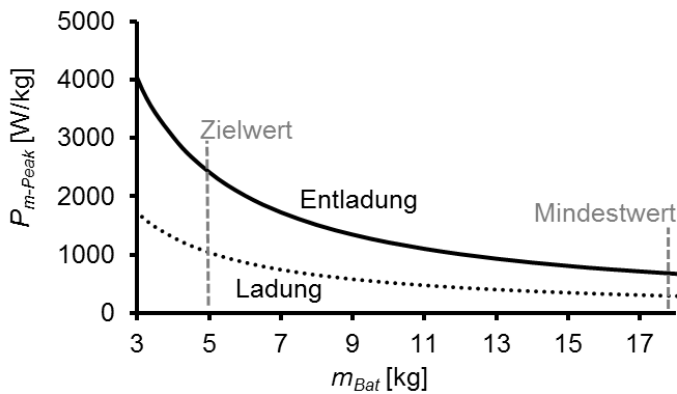


Abbildung 27: Peakleistungsdichte in Abhängigkeit von der Speichermasse für das HEV-Modell unter Berücksichtigung von maximalen Peakleistungen von 5.185 W und -12.084 W.

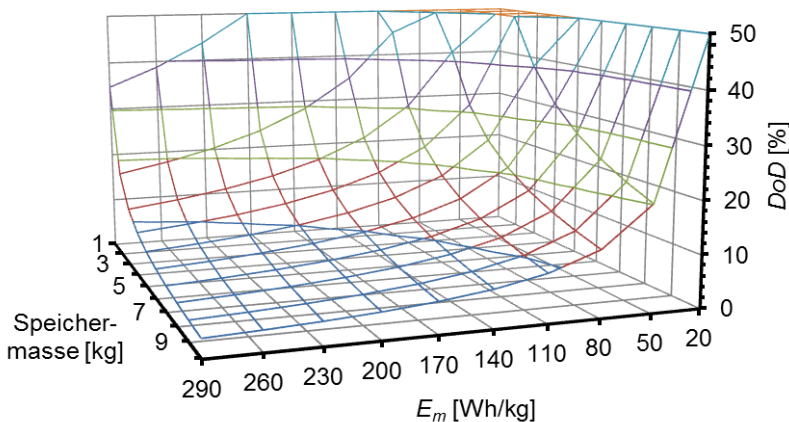


Abbildung 28: Entladungstiefe während einer 1-minütigen Pulsentladung mit einer Peakleistung von 12,084 kW in Abhängigkeit von der Speichermasse und der Energiedichte des Speichers bei einem gleichbleibenden Speicherwirkungsgrad von 97 %.

3.2.2.4 Lebensdauer

Die Lebensdauer des Speichers sollte der Nutzungsdauer des HEVs entsprechen. Die Abhängigkeit des Zyklendurchsatzes von der Energiedichte ist in Abbildung 29 für unterschiedliche Speichermassen veranschaulicht. Es wird ein reziproker Zusammenhang erhalten. Bei den definierten Mindest- und Zielwerten für die Energiedichte von 70 und 288 Wh/kg werden 1,1 und 0,7 Zyklen pro Stunde durchlaufen. Es ergeben sich demnach Anforderungen an die zyklische Lebensdauer des Speichers, die stark von der jeweiligen Energiedichte abhängen. Für steigende Energiedichten sind weniger Nennkapazitätsdurchsätze in Verbindung mit einer geringeren Zyklientiefe (siehe auch Abbildung 25) notwendig. Abbildung 30 veranschaulicht die Abhängigkeit der notwendigen Nennkapazitätsdurchsätze bis zum Lebensende von der Energiedichte sowie der angestrebten Betriebsstunden des Hybrids bis zum Lebensende bei einer Speichermasse von 7,46 kg. Die Ziel- und Mindestwerte für die zyklische Lebensdauer werden an die Energiedichte des Speichers angepasst und für Betriebsstunden von 20.000 und 2.000 h definiert. Für eine Energiedichte von 70 Wh/kg werden demnach eine Mindestanzahl von 2.200 Nennkapazitätsdurchsätzen und ein Zielwert von 22.000 erhalten, jeweils bei einem DoD von 80 %. Als Ziel- und Mindestwert für die kalendarische Lebensdauer werden wie für das EV 20 und 5 Jahre angesetzt.

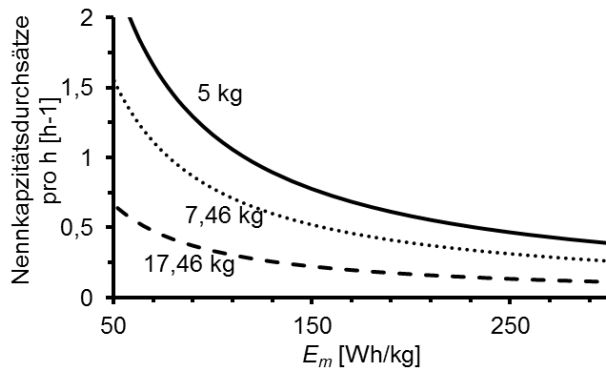


Abbildung 29: Nennkapazitätsdurchsätze pro Stunde in Abhängigkeit von der Energiedichte für verschiedene Speichermassen, für einen Energiedurchsatz von 581 Wh/h und einem Wirkungsgrad von 97 %.

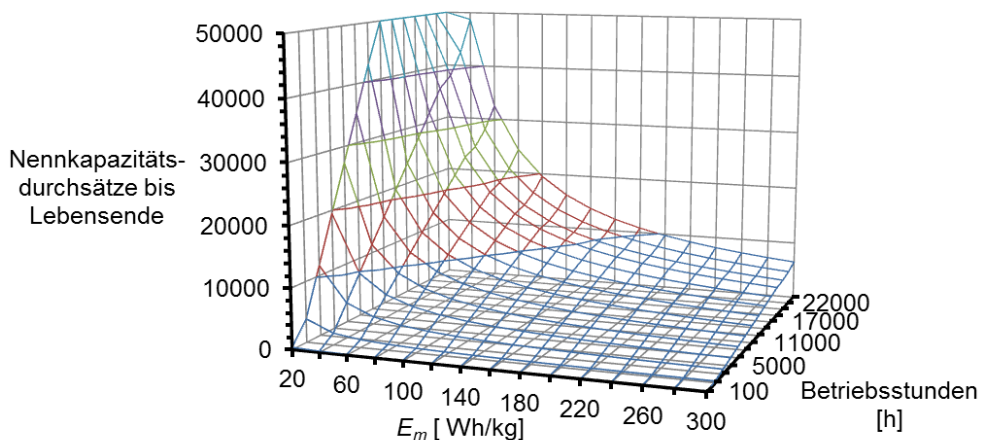


Abbildung 30: Nennkapazitätsdurchsätze bis zum Lebensende in Abhängigkeit von der Energiedichte und der Betriebsstunden des Hybrids für eine Speichermasse von 7,46 kg und einem Speicherwirkungsgrad von 97 %.

3.2.2.5 Effizienz

Bei Verringerung der Speichereffizienz wird die Zyklientiefe, die während eines Entladungsvorgangs auftritt, erhöht. Abbildung 31 veranschaulicht den Zusammenhang für einen Speicher mit einer Energiedichte von 70 Wh/kg und einer Speichermasse von 7,46 kg unter Berücksichtigung eines Energiedurchsatzes von 420 Wh. Demnach wird ab einer Effizienz von weniger als 78 % eine Zyklientiefe von 100 % überschritten und somit als Mindestwirkungsgrad definiert. Als Zielwert dient eine Effizienz von 100 %.

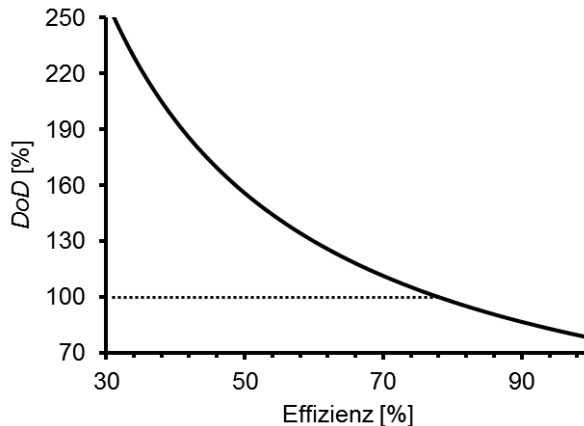


Abbildung 31: Abhängigkeit der Zyklientiefe während eines Entladungsvorgangs in Abhängigkeit von der Speichereffizienz für einen Energiedurchsatz von 420 Wh für eine Energiedichte von 70 Wh/kg und eine Speichermasse von 7,46 kg.

3.2.2.6 Abgeleitete Ziel- und Mindestwerte für das HEV-Modell

Somit können für die Applikation von Speichern in HEVs die in Tabelle 6 aufgelisteten Ziel- und Mindestwerte hergeleitet werden. Vergleicht man die generierten Werte mit den HEV-Zielwerten von Japan (NEDO), treten vor allem Unterschiede bezüglich der volumetrischen Energiedichte und der Zyklenzahl auf. Der Kennwerte für die Selbstentladung und die Investitionskosten werden vernachlässigt. Entsprechend der definierten Mindest- und Zielwerte können einheitliche Skalen von 1, für den Mindestwert, bis 10, für den Zielwert, für die Bewertung der Energiespeicher in HEVs definiert werden.

Die aufgeführten Ziel- und Mindestwerte für den Energiespeicher werden entsprechend des Diagramms in Abbildung 32 priorisiert. Die Einstufung der Priorisierungsfaktoren erfolgt qualitativ auf Grundlage des Unterschieds zwischen den definierten Zielwerten für das HEV-Modell in Tabelle 6 und dem Stand der Technik elektrochemischer Speicher (siehe Kapitel 3.3). Dabei werden zusätzliche Bewertungsfaktoren für die Sicherheit und die Investitionskosten eingeführt. Speicher für HEVs stellen somit hohe Anforderungen an die Leistungsdichte, die Sicherheit, die Effizienz, den Temperaturbereich und die zyklische Lebensdauer der Speicher. Die Energiedichte wird im Vergleich zur Priorisierung für EVs mit geringeren Faktoren eingestuft. Der Temperaturbereich ist vordringlich für den sogenannten Tieftaktstart der Brennstoffzellenhybride. Im Falle von Hybriden auf Basis von Verbrennungsmotoren würde dem Kennwert eine geringere Priorität zugeordnet werden.

Tabelle 6: Mindest- und Zielwerte für das HEV-Modell im Vergleich zu den Zielwerten des NEDO und des DOE

Anforderung	HEV-Modell		NEDO -2020 ⁴¹	DOE -2020 ⁴⁰
	Mindestwert	Zielwert		
E_m [Wh/kg] ^a	70	288	200	133
E_v [Wh/l] ^a	43	289	500	n.a.
P_{m-Peak} [W/kg]	680	2.400	2.500	750
P_{m-Lade} [W/kg]	290	1.000	n.a.	600
Nennkapazitäts- durchsätze (DoD) ^b : 70Wh/kg; 280 Wh/kg	2.200 (80 %); 560 (20 %)	22.000 (80 %); 5.500 (20 %)	4.000	300.000 (20 %)
Jahre ^b	5	20	12	15
$\eta_{Speicher}$ [%]	78	100	n.a.	n.a.
T-Bereich [°C]	-20 – 60	-30 – 85	n.a.	-30 - 52

[a]: Auf Grundlage des Batteriepacks mit Management und ohne Kühlung; [b]: Wert bei Raumtemperatur.

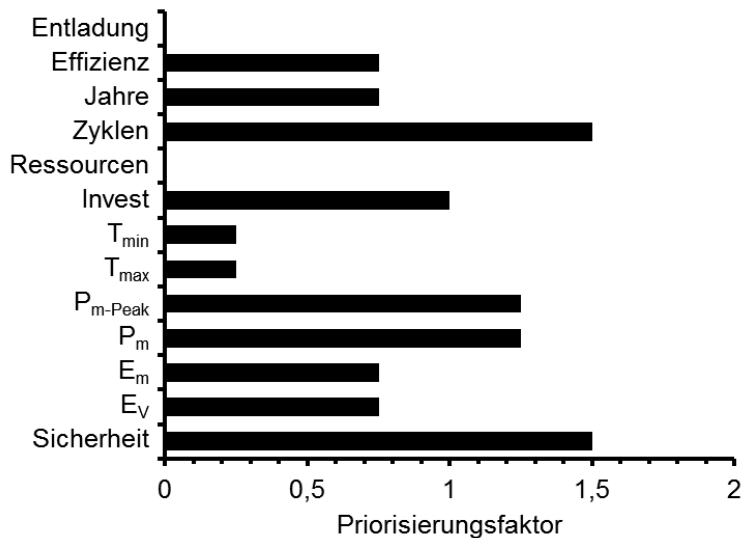


Abbildung 32: Priorisierung der Anforderungen für die Applikation von Energiespeichern in HEVs.

3.2.3 Stationäres autarkes Photovoltaik-Speichersystem

Stellvertretend für stationäre Anwendungen wird ein autarkes Hybridsystem aus Photovoltaikanlage und Energiespeicher betrachtet. Die Auslegung des Systems erfolgte auf Grundlage einer Kapitalwertanalyse verschiedener Speicher für autarke, hybride Photovoltaiksysteme für einen typischen Vierpersonenhaushalt⁴⁵ an verschiedenen Breitengraden. Diese führt zu folgenden Rahmenparametern für die Betrachtung des autarken Systems:

- der Aufbau eines autarken Photovoltaiksystems ist wirtschaftlich nur sinnvoll, wenn die jahreszeitlichen Schwankungen in der Stromgenerierung nicht zu hoch sind,
- die Auslegung des Speichers für eine tägliche Zyklisierung ist notwendig, um überhöhte Systemkosten zu vermeiden,
- die Selbstentladung des Speichers kann daher vernachlässigt werden,
- die Energiedichte des Speichers wird vernachlässigt.

3.2.3.1 Entwicklung des stationären Modells

Der Aufbau des Systems ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Energiespeicher ist über einen Regler mit dem Photovoltaik-(PV) Modul und einem DC/AC-Wandler zu der im Haushalt vorhandenen AC-Last verbunden⁴⁶. Der Regler enthält einen Stromkonverter, einen Speicherkonverter und ein Managementsystem für den Speicher. Die Wirkungsgrade der Regler- und Wandlerkomponente werden mit idealen Werten von $\eta = 95$ und 92 % belegt. Dem Energiespeicher wird ein Wert von $\eta = 97$ % zugeordnet. Damit ergibt sich ein Wirkungsgrad vom Speicher zum Verbraucher von $\eta = 85$ %.

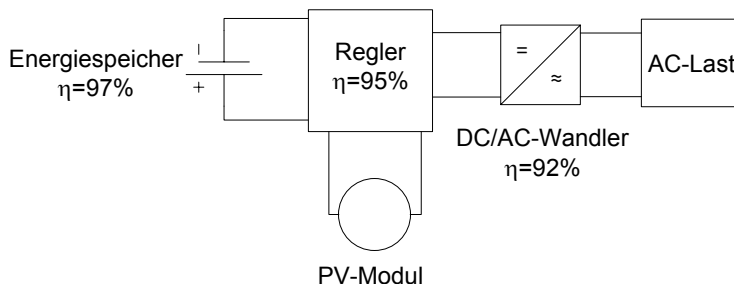


Abbildung 33: Schaltkreis des autarken Photovoltaik-Speichersystems.

Das Profil der Stromgeneration des PV-Moduls sowie der AC-Last (Berliner Vierpersonenhaushalt) wird in der vorliegenden Arbeit nicht näher betrachtet. Durch das Kriterium einer täglichen Zyklisierung des Speichers folgt ein Mindestenergiegehalt für den Speicher von 10,6 kWh⁴⁵. Dieser wird aus dem maximalen Energiebetrag des Nachtbedarfs von 9 kWh eines Berliner Vierpersonenhaushalts und dem Gesamtwirkungsgrad von 85 % extrahiert. Unter der Annahme einer Alterungsreserve von 20 % wird der Speicher mit einer Energiemenge von 13,24 kWh ausgelegt. Der Energieverbrauch beträgt 17 kWh/d. Dieser Wert wurde aus dem über das Jahr gemittelten Energieverbrauch des Vierpersonenhaushalts extrahiert und entspricht gleichzeitig der mittleren Energieerzeugung der PV-Anlage.

Nach DIN 18015 können in deutschen Haushalten Peakleistungen von 3,68 kW auftreten⁴⁷. Als Peakleistung wird im Gegensatz dazu ein Wert von 12,8 kW angenommen, der im derzeitigen Distributionsstromnetz maximal auftreten kann (32 A, 230 V, 3 Phasen). Daraus folgt eine Peakentladeleistung von 15,1 kW für den Speicher. Die höchste Ladeleistung tritt für das, für eine Jahresenergieproduktion von 5.149 kWh dimensionierte, PV-Modul mit einem Wert von 2,9 kW im Juni auf. Daher wird eine maximale Peakladeleistung von 2,7 kW

für den Speicher abgeleitet. Masse, Volumen sowie der Temperaturbereich des Speichers werden nicht begrenzt, sodass die in Tabelle 7 aufgelisteten Kennwerte für die Speicherkomponente des stationären Systems erhalten werden.

Tabelle 7: Kennwerte des Energiespeichers im autarken Photovoltaik-Speichersystem

Kennwert	Wert
Energiedurchsatz	± 17 kWh/d
Speicherenergie ^a	13,24 kWh
Peakleistung	+2,7 kW -15,1 kW
Wirkungsgrad	97 %

[a]: Minimale Energie des Energiespeichers mit Alterungsreserve von 20 %.

3.2.3.2 Lebensdauer

Die zyklische Lebensdauer des Speichers hängt von der angesetzten Betriebsdauer und der Entladungstiefe ab. Der entsprechende Zusammenhang ist in Abbildung 34 skizziert. Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen Betriebsdauer in Jahren und der Zyklenzahl erhalten. Die Ziel- und Mindestwerte werden gemäß einer Lebensdauer von 20 und 5 Jahren bei einer Zyklientiefe von 80 % definiert. Demnach wird eine Lebensdauer von mindestens 3.500 Zyklen und 5 Jahren für die Speicherkomponente benötigt. Die Zielwerte können mit 13.800 Zyklen und 20 Jahren angegeben werden. Dies entspricht Werten von 2.800 und 11.100 Nennkapazitätsdurchsätzen.

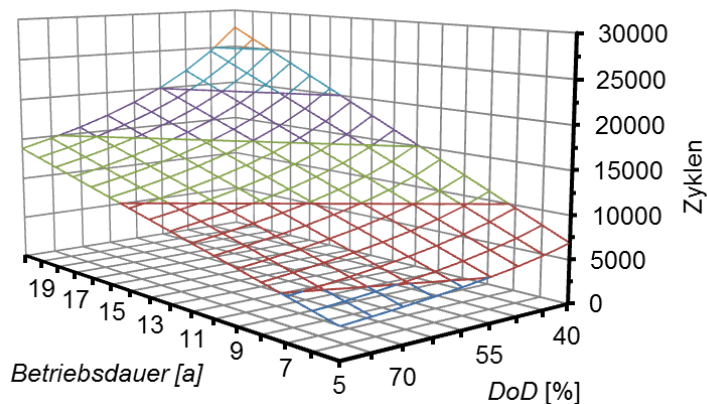


Abbildung 34: Zyklenzahl des Speichers in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des Speichers und der gewählten Entladetiefe (DoD) für einen Speicher mit 13,24 kWh bei einem Gesamtwirkungsgrad von 85 %.

3.2.3.3 Investitionskosten

Die Investitionskosten korrelieren linear mit den Speicherkosten. Im Allgemeinen werden für stationäre Systeme Zielkosten von 50 €/kWh angenommen. Diese würden zu Speicherkosten für das betrachtete System von 660 € führen. Sobald die Investitionskosten des Speichers größer als 755 €/kWh sind, werden Speicherkosten von 10.000 € überschritten. Die entsprechenden Kosten werden als Ziel- und Mindestwerte in die Bewertung aufgenommen.

3.2.3.4 Effizienz

Wie im Falle des HEV-Modells (siehe Kapitel 3.2.2.5) tritt ab Unterschreitung eines Speicherwirkungsgrades von 78 % die Erhöhung der Zyklientiefe während eines Entladungsvorgangs auf mehr als 100 % ein. Dieser Wert wird somit als Mindestwirkungsgrad definiert. Als Zielwert dient eine Speichereffizienz von 100 %.

3.2.3.5 Selbstentladung

Die Selbstentladung stationärer Energiespeicher ist, im Gegensatz zum vorliegenden System, in der Regel nicht vernachlässigbar. Aus diesem Grund wird der Faktor der Selbstentladung mit in die Bewertung aufgenommen. Abbildung 35 stellt den Quotienten aus der gespeicherten Energie E und der benötigten Energiemenge E_0 für verschiedene Vorhaltezeiten in Abhängigkeit von der Selbstentladung pro Monat dar. Geht man von einer Vorhalteperiode von 4 Monaten aus, die insbesondere für den Ausgleich von jahreszeitlichen Schwankungen in der Stromgenerierung benötigt wird¹⁰, führt beispielsweise eine Selbstentladungsrate von 25 % / Monat zu einer Verdopplung der Speicherdimension. Als Mindestwert wird eine Selbstentladung von 5 %/Monat angenommen. Dieser Wert führt bei einer Vorhalteperiode von 4 Monate zu einer Zunahme der Speichergröße um 20 %. Entsprechend einer Altersreserve von 20 % für den Speicher muss dieser für eine vollständige Entladung (DoD = 80 %) ansonsten vor der Verwendung von außen geladen werden. Als Zielwert wird eine Selbstentladung von 0 %/Monat angestrebt.

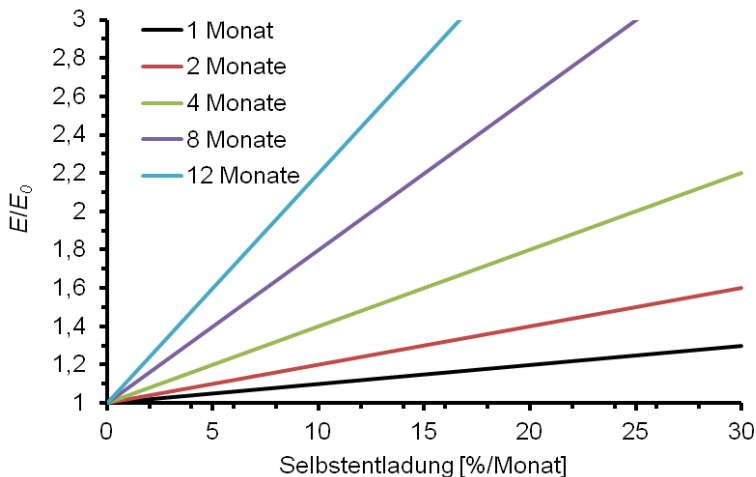


Abbildung 35: Gespeicherte Energiemenge in Abhängigkeit von der Selbstentladung des elektrochemischen Speichers für verschiedene Vorhaltezeiten (1 Monat bis 1 Jahr).

3.2.3.6 Abgeleitete Ziel- und Mindestwerte für das stationäre Modell

Somit können für die Applikation von Speichern in der betrachteten, stationären Anwendung für autarke Photovoltaik-Speichersysteme die in Tabelle 8 aufgelisteten Ziel- und Mindestwerte hergeleitet werden. Die angestrebten Zielwerte für die kalendarische und die zyklische Lebensdauer übersteigen somit die Anforderungen von Rastler oder Kiehne et al. merklich^{7, 48(pp52-57)}. Anforderungen für Selbstentladungsrate oder Speichereffizienzen werden von den meisten Studien nicht gegeben. Die Werte von Kiehne et al. stimmen näherungsweise mit den in der vorliegenden Arbeit geforderten Zielwerten überein. Entsprechend der definierten Mindest- und Zielwerte können einheitliche Skalen von 1, für

den Mindestwert, bis 10, für den Zielwert, für die Bewertung der Energiespeicher in stationären Applikationen definiert werden.

Tabelle 8: Mindest- und Zielwerte für stationäre Anwendung im Vergleich zu Zielwerten verschiedener Literaturstudien

Anforderung	EV-Modell		NEDO -2030 ⁴¹	Rastler ⁷	Kiehne ⁴⁸ (pp52-57)
	Mindestwert	Zielwert			
Nennkapazitäts- durchsätze ^a	2.800	11.100	6.000	6.000	>4.000
Jahre ^a	5	20	20	>15	-
Effizienz [%]	78	100	n.a.	n.a.	>95
Selbstentladung [%/Monat]	5	0	n.a.	n.a.	<1
Kosten [€/kWh]	755	50	120	200	-
E_m [Wh/kg]	-	-	100	-	-
E_v [Wh/l]	-	-	250	-	-
P_m [W/kg]	-	-	1.000	-	-

[a]: Wert bei Raumtemperatur und einer Zyklentiefe von 80 %.

Die aufgeführten Ziel- und Mindestwerte für den Energiespeicher werden entsprechend des Diagramms in Abbildung 36 priorisiert. Die Einstufung der Priorisierungsfaktoren erfolgt qualitativ auf Grundlage des Unterschieds zwischen den definierten Zielwerten für das stationäre Modell in Tabelle 8 und dem Stand der Technik elektrochemischer Speicher (siehe Kapitel 3.3). Dabei werden zusätzliche Bewertungsfaktoren für die Sicherheit, die Peakleistungsdichte und die Ressourcen eingeführt. Speicher für autarke, stationäre Systeme stellen somit hohe Anforderungen an die Lebensdauer, die Sicherheit und die Investitionskosten. Nicht zu vernachlässigen sind die Effizienz und die Selbstentladungsrate.

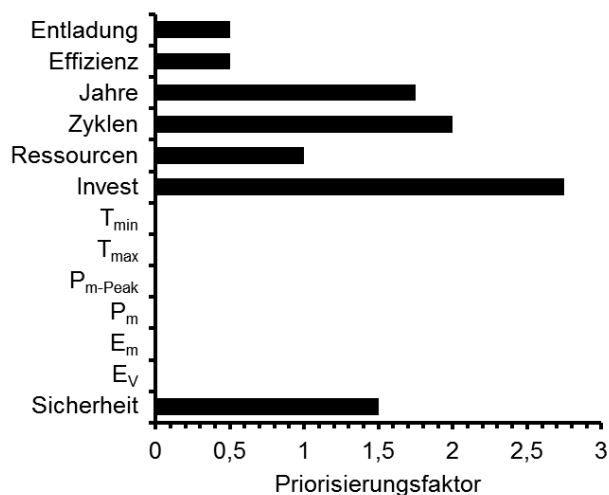


Abbildung 36: Priorisierung der Anforderungen für die Applikation von Energiespeichern in stationären, autarken Systemen.

3.3 Elektrochemische Speicher

Eine Übersicht elektrochemischer Speichersysteme ist in Abbildung 37 gegeben. Es kann demnach zwischen zwei Möglichkeiten der Speicherung unterschieden werden. Die indirekte Speicherung erfolgt über Energiewandler (Generatoren, Brennstoffzellen,...), welche die elektrische Energie in andere Energieformen umwandeln (thermisch, mechanisch, chemisch). Auf diese Speichermöglichkeiten wird hier nicht näher eingegangen.

Die elektrischen Systeme können elektrische Energie ohne Umwandlung reversibel speichern und wieder freisetzen. Sie können in Kondensatoren und supraleitende Spulen aufgeteilt werden. Die Selbstentladung dieser Systeme ist im Vergleich zu elektrochemischen Systemen um Größenordnungen erhöht^{30(pp255-272)}, so dass sie in der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt werden. Elektrochemische Speicher wandeln elektrische Energie reversibel in chemischen Redoxprozessen um. Basierend auf dem aktiven Redox-paar wird zwischen einer Vielzahl verschiedener Systeme unterschieden. Grundsätzlich kann eine Einteilung in: Redoxflusssysteme, Niedertemperatur- und Hochtemperaturbatterien sowie Luftbatterien und Doppelschichtkondensatoren getroffen werden. Letztere werden aufgrund einer Selbstentladungsrate von etwa 50 %/Monat⁴⁹ nicht in die Bewertung aufgenommen.

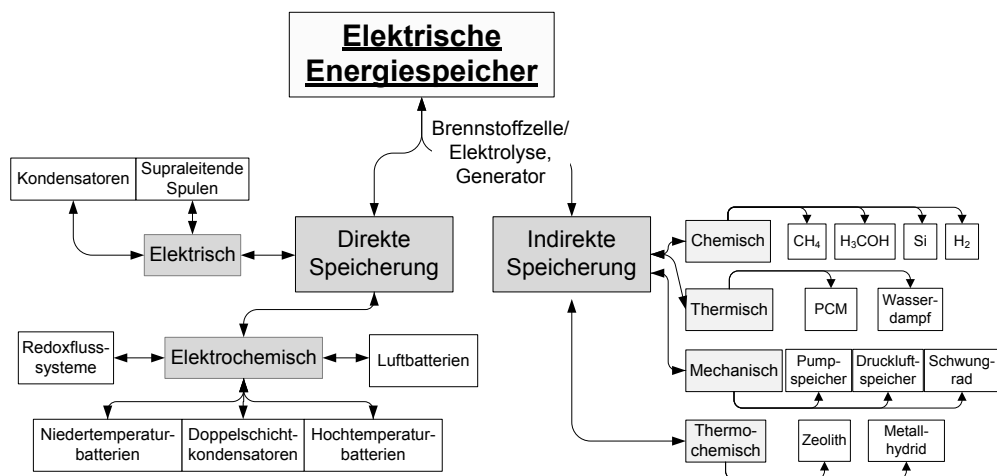


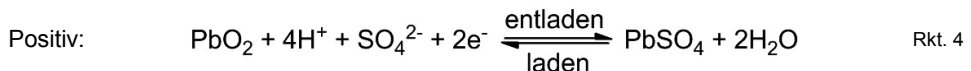
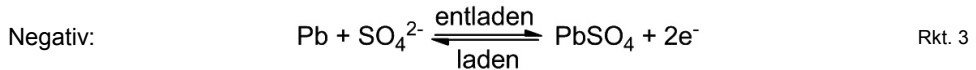
Abbildung 37: Übersicht von Systemen zur reversiblen Speicherung von elektrischer Energie (PCM, engl.: Phase Change Material).

3.3.1 Bleibatterie

Bleisäurebatterien stellen mit einem Alter von etwa 150 Jahren die älteste der hier diskutierten Speichertechnologien dar. Die negative Elektrode sowie die Stromkollektoren bestehen aus Blei, die positive Elektrode aus Bleidioxid. Als Elektrolyt wird wässrige Schwefelsäure eingesetzt ($\sim 38\%$ ig)^{30(pp33-63)}. Dieser nimmt, wie in Rkt. 3 für die Oxidation der negativen Pb-Elektrode und in Rkt. 4 für die Reduktion der positiven PbO₂-Elektrode für den Endladungsprozess gezeigt, aktiv an der Zellreaktion teil. Aus diesem Grund kann der Ladungszustand über die Konzentration der Schwefelsäure kontrolliert werden. Außerdem werden Bleisäureakkus unter anderem auch als Redoxflusssysteme kategorisiert⁵⁰. Die Nennspannung beträgt 2 V.

Der Elektrolyt liegt in geschlossenen Pb-Flüssigbatterien in flüssiger Phase gebunden in einem polymerbasierten Separator (z.B. Polyvinylchlorid) vor. Nebenreaktionen treten vor

allein bei hohen Ladungszuständen durch Wasserelektrolyse auf (H_2 - und O_2 -Entwicklung an negativer und positiver Elektrode). Dies kann nicht vermieden werden, da die Spannung der Wasserelektrolyse aus 38 %iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur mit 1,3 V unter der Nennspannung der Batterie liegt. Die Erzeugung flüchtiger Gase sowie die Verdampfung von H_2O bei höheren Temperaturen führen dazu, dass die Elektrodenräume von geschlossenen Batterien belüftet sein müssen. Daher müssen Batterien dieses Typs regelmäßig durch Zugabe von destilliertem Wasser gewartet werden (Wassernachfüllintervall: 1-5 Jahre)⁵¹.



Infolgedessen wurden verschlossene Pb-Batteriesysteme mit optimierten Elektrolyten entwickelt. Diese beinhalten O_2 -Transportkanäle, die eine Rekombination von O_2 mit H_2 zu Wasser ermöglichen. Bei erhöhten Stromdichten kann die Erzeugung von Wasserstoff trotzdem nicht vermieden werden. Aus diesem Grund sind verschlossene Batterien zusätzlich mit einem Überdruckventil zur Regelung des Zellinnendrucks ausgestattet und werden als VRLA-Batterien bezeichnet (engl.: Valve Regulated Lead Acid Batteries). Die Batterie mit Absorbed-Glass-Mat-Elektrolyt (AGM) verfügt über ein anorganisches Glasfaserfließ, in dem Schwefelsäure gebunden wird. Die Pb-Gelbatterie weist ein SiO_2 basiertes H_2SO_4 -Gel als Elektrolyt auf⁵². Beide Typen sind wartungsfrei. Nähere Informationen zu verschiedenen Pb-Bautypen finden sich in der Literatur⁴⁸. Alle Pb-Batterietypen müssen aufgrund der irreversiblen Sulfatierung von $PbSO_4$ (Agglomeration von $PbSO_4$ unter Bildung von elektrochemisch inaktiven Kristallen) regelmäßig nachgeladen werden (Intervall \approx 3-6 Monate) und dürfen nicht tiefentladen gelagert werden⁵¹. Die Nachteile und Stärken der Pb-Technologie sind ausführlicher anhand von Kenndaten derzeitiger Systeme im Anhang aufgelistet (siehe Tabelle 45). Demgemäß können Pb-Batterien in zwei verschiedene Typen unterteilt werden:

- Der *Pb-LongLife*-Batterietyp zeichnet sich durch eine hohe zyklische (1.450 Zyklen, 100 % DoD) und kalendarische (19 Jahre, Raumtemperatur) Lebensdauer aus⁵¹. Die Energie- (24 Wh/kg) und Leistungsdichten (\sim 25 W/kg) sowie die Investitionskosten (\sim 300 €/kWh) sind geringer als die des *Pb-HighPower*-Batterietyps.
- Der *Pb-HighPower*-Batterietyp ist gekennzeichnet durch höhere Leistungs- (120 W/kg) und Energiedichten (37 Wh/kg) sowie durch geringere Investitionskosten (\sim 200 €/kWh) im Vergleich zum *Pb-LongLife* Batterietyp^{7, 53}. Des Weiteren wird für Batterien dieses Typs in der Regel eine mittlere Peakleistungsdichte von 350 W/kg erreicht. Die Zyklen- (267 Zyklen, 100 % DoD) und die Kalenderlebensdauer (8 Jahre, Raumtemperatur) fällt geringer aus als für den *Pb-LongLife* Batterietyp.

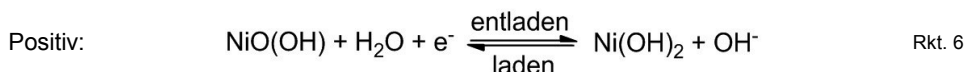
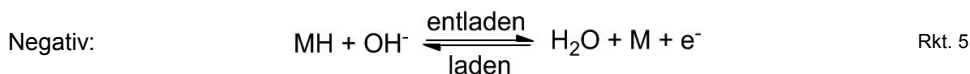
Der Einsatz toxischer Elektrodenmaterialien sowie die angesprochene Notwendigkeit der Wartung beziehungsweise der regelmäßigen Nachladung sind generelle Schwächen der Pb-Technologie. Der Nachteil des Einsatzes von toxischem Pb wird durch die hohe Recyclingquote (\sim 98 %) ausgeglichen⁵⁴. Der Pb-Bedarf pro kWh ist gemäß Gl. 43 verglichen zum Ressourcenbedarf anderer Speicher relativ hoch. Zudem sind die erschlossenen Pb-Ressourcen mit $Reserven_{Pb} = 80$ Mt relativ zu anderen Elementen stark limitiert. Dies führt zu einem minimalen Rohstoffbewertungsfaktor von $BW(E_{Reserven, Pb}) = 1$, der vergleichbar zu Vanadium-Redoxflussbatterien ausfällt. Der Betriebstemperaturbereich wird im Mittel mit -20 bis 40 °C angegeben. Es existieren auch Modelle mit einer unteren und oberen Temperaturgrenze von -40 und 60 °C. Die Effizienz derzeitiger Pb-Batterien reicht von 70 bis 92 %²³. Es werden auch Werte von bis zu 95 % veröffentlicht. Für Pb-Batterietypen wird ein

mittlerer Wirkungsgrad von 81 % angenommen. Die Leistungskosten werden zwischen 400-800 \$/kW angegeben²³. Die mit der relativ zu anderen wässrigen Systemen hohen Nennspannung verbundene verstärkte Wasserelektrolyse führt nach Gl. 42 zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von Sicherheitsproblemen. Die Auswirkungen können durch Überdruckventile minimiert werden. Somit wird Pb-Batterien gemäß Gl. 42 ein Sicherheitsbewertungsfaktor zwischen 9 und 10 zugeordnet.

3.3.2 Nickelbatterie

Nickelbasierte Akkumulatoren weisen stets Nickelhydroxid als positive Elektrode auf. Dieses wird unter Bildung von Hydroxidanionen als Produkt der Reduktion von β -Nickeloxyhydroxid (β -NiO(OH)) in Wasser bei der Entladung der Batterie gebildet (siehe Rkt. 6)⁵⁶. In Nickel-Cadmiumbatterien wird Cadmium als negative Elektrode eingesetzt. Dies stellt ein hoch toxisches Schwermetall dar. Aus diesem Grund ist der Einsatz dieses Batterietyps lediglich in Industrieapplikationen zugelassen und wird nach einer Übergangszeit gänzlich verboten werden⁵⁷. In der Folge wird auf Nickelcadmiumbatterien in der Bewertung nicht eingegangen und hier lediglich auf weiterführende Literatur verwiesen^{30(pp63-98)}.

Der Nachfolger dieses Batterietyps ist der Nickelmetallhydridakkumulator (NiMH-Akkumulator). Dieser verwendet nickelbasierte Legierungen (MH) als negative Elektrode anstatt von Cadmium. Diese können atomaren Wasserstoff reversibel ein- und auslagern^{58(pp41-74)}. Bei der Entladung werden unter Oxidation des Metallhydrids Protonen ausgelagert, die mit Hydroxid zu Wasser reagieren (siehe Rkt. 5). Als Metallhydrid wird in der Regel das $\text{LaNi}_5\text{H}_{4,8}$ des AB₅-Typs eingesetzt.



Als Elektrolyt wird für alle nickelbasierten Batterien wässrige KOH eingesetzt. Dieses ist bei einer Nennspannung der Batterie von 1,2 V stabil und für den Transport von Protonen zwischen den beiden Elektroden zuständig. Als Separatoren dienen in der Regel organische Polymere (z.B.: Polypropylen oder Polyamid)⁵⁹. Neben den beschriebenen Redoxprozessen finden weitere Nebenreaktionen statt, die zur irreversiblen Alterung und reversiblen Selbstentladung der Zellen führen. Die Nickelhydroxidelektrode ist relativ instabil bei hohen Ladungszuständen sowie gesteigerten Temperaturen ($T > 40^\circ\text{C}$) und neigt zur Selbstentladung unter Freisetzung von O_2 . Das freigesetzte Gas reagiert anodenseitig mit atomarem Wasserstoff unter Bildung von H_2O . Daher sind die Batterien sensibel gegenüber Überladung. Die Metallhydridelektrode weist einen bei steigenden Temperaturen nicht zu vernachlässigenden H_2 -Partialdampfdruck auf. Dieser reagiert an der Kathode zu H_2O . Daher rührt eine Sensibilität gegenüber erhöhten Temperaturen. Außerdem findet vor allem bei hohen Ladungszuständen Wasserelektrolyse unter Bildung von H_2 und O_2 statt. Sicherheitsprobleme werden vor allem durch Bersten der Zelle durch Überdruck verursacht (nach Kurzschluss, Überladung, erhöhte Temperatur). Dies kann durch Sicherheitsüberdruckventile vermieden werden. Für NiMH-Batterien ist wie für Li-Batterien das Auftreten eines Thermal Runaway bei Temperaturen oberhalb von 75°C publiziert (siehe auch Kapitel 4.4)⁶¹. Diese Effekte führen gemäß Gl. 42 zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit und zu erhöhten Auswirkungen von Sicherheitsvorfällen gegenüber Vanadium-Redoxflussbatterien, sodass NiMH-Batterien ein Sicherheitsbewertungsfaktor zwischen 7 und 10 zugeordnet wird.

Selbstentladung tritt weiterhin aufgrund der Auflösung von Co- und Mn-Anteilen aus den Aktivelektrodenmaterialien auf. Ein Problem bei der Zyklierung stellt der Volumeneffekt von $\Delta V \approx 20\%$ durch Wasserstoffeinlagerung an der negativen Elektrode dar. Dieser kann zu irreversiblen Kontaktverlusten des Aktivmaterials und somit zu irreversiblen Kapazitätsverlusten führen. Der in NiMH-Batterien auftretende Batterieträgheitseffekt (engl.: Lazy Battery Effect) führt zum Abfall der mittleren Nennspannung während der Entladung (ca. 0,05 V) und somit zu einer reduzierten Energie. Er wird verursacht durch wiederholte, unvollständige Entladung der Zellen, die zur reversiblen Bildung von höherwertigen Metallhydriden mit einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit führt. Die Wartung von NiMH-Akkus erfolgt durch Nachladung (Intervall ~ 3 Jahre) und Wassernachfüllung (Intervall: 1-3 Jahre).

Die Kenndaten der NiMH-Technologie sind ausführlicher anhand von Werten derzeitiger Systeme im Anhang aufgelistet (siehe Tabelle 46). Demgemäß weisen NiMH-Batterien eine mittlere zyklische und kalendarische Lebensdauer von 500 bis 1.800 Zyklen (100 % DoD) und 2 bis 15 Jahren (Raumtemperatur) auf⁷. Die Energie- beziehungsweise Leistungsdichten sind mit 54 bis 110 Wh/kg und 163 bis 250 W/kg im Mittel höher beziehungsweise geringer als die von NiCd-Batterien (55 Wh/kg und 500 W/kg). Die Mittelwerte der Peakentladungsdichte der kommerziellen NiMH-Batterien betragen 800 bis 2.000 W/kg. Die Ladungsleistungsdichten der analysierten kommerziellen Systeme sind mit Werten zwischen 54 und 74 W/kg deutlich geringer. Die Investitionskosten betragen etwa 400 €/kWh⁷. Die Notwendigkeit der Wartung beziehungsweise der regelmäßigen Nachladung sind Schwächen der NiMH-Technologie. Ein weiterer Nachteil gegenüber anderen elektrochemischen Speichern ist eine Selbstentladung von im Mittel 7,6 %/Monat für optimierte Bautypen (Sanyo-Eneloop) und etwa 20 %/Monat für herkömmliche Batterien. Die Effizienz von NiMH-Batterien wird gemäß Ferreira et al. mit 66 % angesetzt²³. Vor allem bei erhöhten Temperaturen nimmt dieser aufgrund der Bildung von O₂ und H₂ an der positiven und negativen Elektrode als Konkurrenzreaktion stark ab⁶³. Der Betriebstemperaturbereich wird im Mittel mit -20 bis 50 °C angegeben. Aufgrund des hohen Ni- und La-Gehalts wird derzeitigen NiMH-Batterien gemäß Gl. 43 ein Rohstoffbewertungsfaktor von $BW(E_{Reserven}, NiMH) = 1,8$ zugeordnet, der gegenüber Pb-Batterien leicht erhöht ist.

3.3.3 Lithiumbatterie

Auf den Aufbau und die grundlegenden Eigenschaften von Lithiumbatterien wird näher im Kapitel 2 und 4 eingegangen. Für die applikationsspezifische Bewertung werden Lithiumionenbatterien (LiBs) berücksichtigt. Lithiumkonversionssysteme, wie Lithiumschwefel- (LiS) oder Lithiumluftbatterien (LiO) werden im Kapitel 5.3 bewertet. Die Kenndaten von Lithiumionensystemen werden anhand des Stands der Technik von kommerziellen Systemen erfasst (siehe Tabelle 47).

Li-Ionenbatterien weisen eine zyklische und kalendarische Lebensdauer von 500 bis 10.000 Zyklen (100 % DoD, 1C/1C) und von 5 bis 20 Jahren (60 % SoC, Raumtemperatur) auf. Die Energie- beziehungsweise Leistungsdichten betragen zwischen 70 und 250 Wh/kg für die gravimetrische Energiedichte und 109 bis 600 Wh/l für die volumetrische Energiedichte beziehungsweise 270 bis 2.540 W/kg für die Entladungsleistungsdichte, 675 bis 5.000 W/kg für die Peakentladungsleistungsdichte und 75 bis 1.200 W/kg für die Ladungsleistungsdichte. Die Investitionskosten von LiBs werden derzeit zwischen 600 und 2.500 €/kWh angegeben⁷. Die Vorteile von LiBs sind die im Vergleich zu den übrigen elektrochemischen Energiespeichern niedrigen Selbstentladungsraten von 0,4 bis 3 %/Monat. Dies führt gleichzeitig dazu, dass in der Regel keine Wartung notwendig ist. Die Effizienz von LiBs wird gemäß den Herstellerdaten mit 85 bis 99 % angesetzt. Der Betriebstemperaturbereich wird im Mittel mit -30 bis -10 °C beziehungsweise von 50 bis 65 °C angegeben. Ein oft dargelegtes Problem von LiBs ist deren Mechanismus des

thermischen Durchgehens, der zu Sicherheitsproblemen führen kann. Der Faktor zur Bewertung der Sicherheit wird demgemäß mit Werten zwischen 1 und 5 belegt. Die in LiBs verwendeten Rohstoffe variieren stark in Abhängigkeit von der jeweiligen Zellchemie (siehe Kapitel 4.6). Da Lithium weniger limitiert ist als Ni oder Pb, in LiBs jedoch auch stärker limitierte Co oder V basierte Kathoden zum Einsatz kommen können, werden LiBs gemäß Gl. 43 Rohstoffbewertungsfaktoren zwischen $BW(E_{Reserven}, LiCoO_2) = 1,1$ für derzeitige $LiCoO_2$ -Kathoden und $BW(E_{Reserven}, LiFePO_4) = 4,5$ für derzeitige $LiFePO_4$ -Kathoden zugeordnet.

3.3.4 Vanadium-Redoxflussbatterie

Das grundlegende Funktionsprinzip von Redoxflussbatterien basiert auf einer getrennten Lagerung und Umsetzung der elektrochemisch aktiven Spezies. Wie in Abbildung 38 gezeigt, werden die extern gespeicherten Edukte (Anolyt und Katholyt) durch eine Zelleinheit gepumpt und dort in zwei durch eine Ionenmembran getrennte Elektrodenhalbräume (Anode und Kathode) umgesetzt. Die Ionenmembran besteht üblicherweise aus Protonenleitern wie etwa Nafion. Der Anolyt beziehungsweise der Katholyt sind in der Regel wässrige, saure oder basische Lösungen der Redoxspezies. Die Elektroden bestehen üblicherweise aus Carbonvliesen. An Stromkollektoren (in der Zelle) oder Bipolarplatten (in Stacks) wird die elektrische Energie abgeleitet. Die Leistung der Zellen ist proportional zur Spannung, der Elektrodenfläche sowie der elektrischen Ladungszahl der jeweiligen Reaktion. Sie wird weiterhin durch den Massetransport in der Membraneinheit limitiert und hängt somit neben der Pumpleistung stark von der Konzentration der Lösungen und den Diffusionskoeffizienten der Redoxspezies ab.

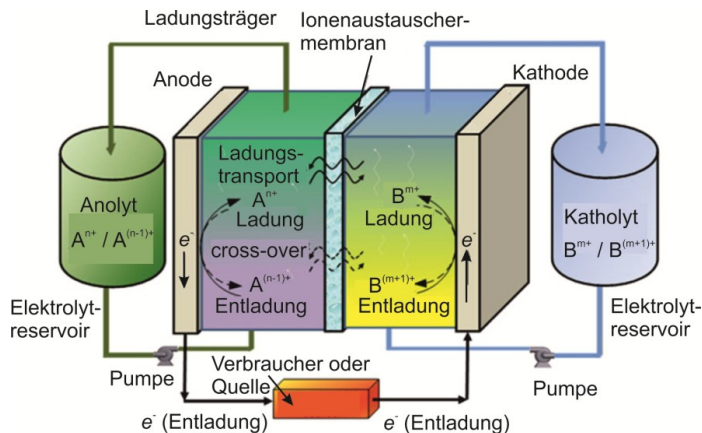


Abbildung 38: Funktionsweise einer Redoxflussbatterie nach ⁶⁴.

Es existiert eine Vielzahl verschiedener Redoxflusssysteme, die sich bezüglich der elektrochemisch aktiven Spezies und damit dem anliegenden Potential, der Ladungszahl, dem Elektrolyten, der transportierten Spezies sowie den eingesetzten Passivkomponenten unterscheiden. Eine Übersicht ist in Abbildung 39 gegeben. Es kann dabei unterschieden werden zwischen Flüssig/Flüssig-Systemen, bei denen alle Reaktionspartner in Lösung beziehungsweise in flüssiger Phase vorliegen und Flüssig/Fest-Systemen, bei denen eine Komponente in fester Phase vorliegt.

Technisch ausgereifte Demonstratoren und kommerzielle Systeme (Peakleistung: bis zu 15 MW⁶⁴) existieren lediglich für Vanadium-Redoxflussbatterien (VRFB, siehe Tabelle 48). Daher wird bezüglich der anderen Systeme hier lediglich auf weiterführende Literatur

verwiesen^{50, 64-66}. Eine VRFB wurde erstmals 1987 durch Maria Skyllas-Kazacos beschrieben⁶⁴. Der reversible Prozess basiert auf zwei unterschiedlichen wässrigen Vanadiumredoxpaaren, die in Rkt. 7 und Rkt. 8 für Anode und Kathode skizziert sind.

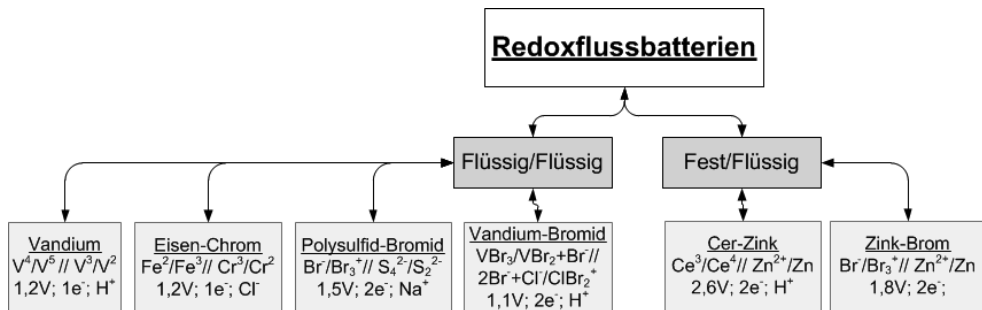
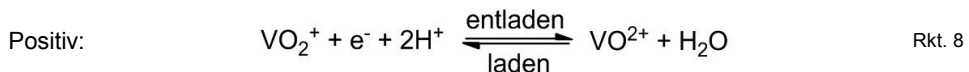
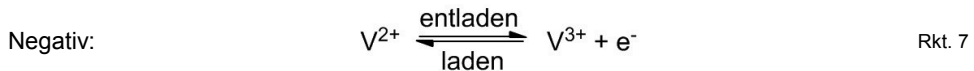


Abbildung 39: Übersicht derzeitiger Redoxflusssysteme.

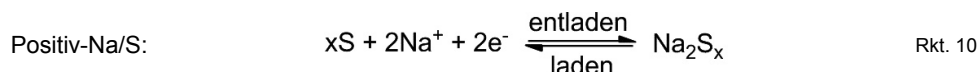
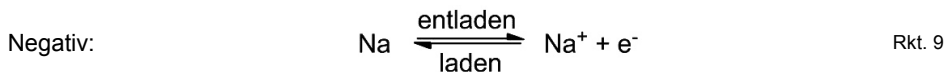


Der notwendige Protonentransfer erfolgt üblicherweise über eine Nafionmembran. Durch den Einsatz von Vanadiumspezies verschiedener Oxidationsstufen im Anoden- und Kathodenhalbraum führt der Crossover von Vanadiumionen zu einer Verringerung der Effizienz²³, aber nicht wie in anderen Systemen zur irreversiblen Alterung durch Fremdionendiffusion. Die reversible Selbstentladung tritt lediglich während der Zyklisierung auf, kann bei Lagerung aber vollständig vernachlässigt werden. Die weiteren Vorteile der Technologie sind die hohe Energieeffizienz (65-85 %) im Vergleich zu Brennstoffzellen, die Möglichkeit der Tiefentladung, eine hohe kalendarische Lebensdauer (>10 a), eine hohe zyklische Lebensdauer (>10.000 Zyklen), die Möglichkeit, Energie und Leistung im System separat auszulegen und das Potential, Systeme durch Tankwechsel innerhalb von Minuten zu laden. Die Leistungskosten der VRFB betragen derzeit etwa 600-1.500 \$/kW²³. Der vorwiegende Nachteil der VRFB ist eine relativ zu anderen elektrochemischen Speichern niedrige Energie- und Leistungsdichte von 20-35 Wh/l, 20-40 W/kg beziehungsweise 15-40 Wh/kg. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Vanadium eine begrenzte Löslichkeit im wässrigen, sauren Elektrolyten aufweist; dass der Redoxprozess eine Einelektronenreaktion darstellt und dass die Spannung auf 1,2 V beschränkt ist. Weiterhin ist der Temperaturbereich durch den eingesetzten Elektrolyten auf höchstens -5 bis 50 °C limitiert. Die Toxizität von Vanadylkationen sowie des protischen Elektrolyten, in Verbindung mit dem Einsatz großer Mengen an Elektrolyt, stellt einen weiteren Nachteil der Technologie dar. Aufgrund des Einsatzes von limitierten V-Ressourcen und der geringen Energiedichte wird dem Batterietyp gemäß Gl. 43 ein Rohstofffaktor von $BW(E_{Reserven}, VRFB) = 1,1$ zugeordnet. Dementsprechend werden VRFB hinsichtlich des Elektrolytsystems und der Membran optimiert⁶⁷⁻⁷⁰. Weiterhin wird eine Vielzahl neuer Redoxsysteme für Redoxflusssysteme erforscht.

3.3.5 Natrium-Hochtemperaturbatterie

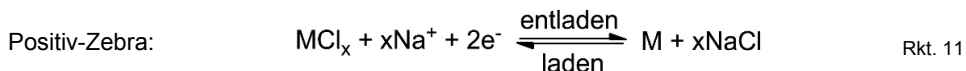
Die Speicherung elektrischer Energie durch die Umwandlung von Natrium basiert auf dem Transport von Na^+ . Dieser erfolgt derzeit durch feste $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Elektrolyte, die üblicherweise durch niedrigvalente Elemente dotiert sind. Die Leitfähigkeit dieser Membrane ist ab einer Temperatur um die $300\text{ }^\circ\text{C}$ ausreichend ($\sigma_{\text{Na}^+}(300^\circ\text{C}) \approx 0,2\text{-}1\text{ S/cm}$)⁷¹. In diesem Temperaturbereich liegt das Anodenmaterial Natrium flüssig vor.

In Natrium-Schwefelbatterien (Na/S) werden Schwefel-, Natriumpolysulfidschmelzen als Kathode eingesetzt. Die in Rkt. 9 und Rkt. 10 skizzierten Redoxgleichgewichte der Halbzellen führen zu einer Gleichgewichtszellspannung von 1,9 V bei $350\text{ }^\circ\text{C}$.



Der vordringliche Nachteil von Na/S Batterien sind Sicherheitsprobleme, die beim Bruch des Elektrolyten, aufgrund der stark exothermen Reaktion der Anoden- und Kathodenschmelzen auftreten. Außerdem müssen aufgrund der stark korrosiven Kathodenschmelze kostenintensive Stromkollektoren eingesetzt werden⁷¹. Dies führt dazu, dass Na/S Batterien in der folgenden Betrachtung nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Alternative zu Schwefelkathoden stellen Übergangsmetallchloride dar (siehe Rkt. 11). Das üblicherweise eingesetzte NiCl_2 wurde erstmals 1987 mit einer Na-Anode und $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Separator als sogenannte Zebra-Batterie etabliert⁷². Die OCV bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt 2,58 V. Die theoretische Energiedichte ist mit 796 Wh/kg leicht höher als die von Na/S-Batterien (760 Wh/kg). Weiterhin ist NiCl_2 weniger korrosiv als $\text{Na}_2\text{S}_\text{x}$, was den Einsatz von günstigeren Passivkomponenten ermöglicht. Da die Halogenide nicht wie Schwefelschmelzen flüssig vorliegen, wird im Kathodenhalbraum zusätzlich ein flüssiger Na^+ -Elektrolyt (z.B. NaAlCl_4) eingesetzt.



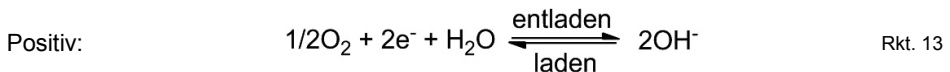
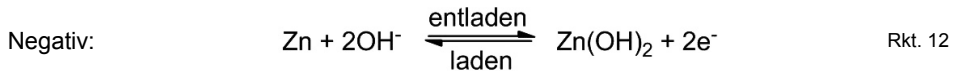
Im Falle eines Durchbruchs des Separators reagiert der flüssige Elektrolyt mit Na zu NaCl und Al. Die Reaktion ist weniger exotherm, verglichen mit der entsprechenden Reaktion in Na/S-Batterien. Die Bildung eines Kurzschlusses durch Al sorgt dafür, dass sich die defekte Zelle kurzschließt und der Batteriepack unter Spannungsverlust weiter verwendet werden kann. Dem System wird aufgrund der großen Auswirkungen im Falle eines Sicherheitsproblems (Gl. 42) ein Sicherheitsfaktor von $BW(\text{Sicherheit}) = 3$ bis 5 zugeordnet.

Zusätzliche Vorteile sind die vollständige Rezyklierbarkeit des Systems, die hohe Effizienz von 89 %⁷³ sowie die Möglichkeit der kompletten Tiefentladung. Es ist zudem keine Wartung erforderlich, Tieftemperaturzyklen ($T_{\text{min}} \approx -40\text{ }^\circ\text{C}$) stellen kein Problem dar und derzeitige Systeme bestehen Sicherheitstests. Nachteile sind eine hohe Selbstentladung durch die Notwendigkeit der Heizung des Systems ($\sim 18\text{ \%}/\text{d}$) sowie lange Aufheiz- und Abkühlzeiten. Dem Batterietyp wird entsprechend ein breiter Bereich für die Selbstentladerate (0 bis 100 %) zugeordnet, der stark von der Betriebsstrategie des Systems abhängt. In realen Systemen (siehe Tabelle 49) können Energie- beziehungsweise Leistungsdichten von 100 bis 140 Wh/kg für die gravimetrische Energiedichte und 148 bis 280 Wh/l für die volumetrische Energiedichte beziehungsweise 130 bis 245 W/kg als Entladungsleistungsdichte, 130 bis 245 W/kg als Peakentladungsleistungsdichte und $\sim 100\text{ W/kg}$ als

Ladungsleistungsdichte erreicht werden. Die Lebensdauer der kommerziellen Systeme ist mit 1.700 bis 3.000 Nennkapazitätsdurchsätzen deutlich höher als die von NiMH- oder Pb-Systemen. Als kalendarische Lebensdauer werden Werte zwischen 5 und 15 Jahren angegeben. Die Investitionskosten werden mit 100 bis 200 €/kWh angesetzt. Aufgrund des Einsatzes von Ni im Kathodenmaterial wird dem Batterietyp gemäß Gl. 43 ein Rohstofffaktor von $BW(E_{Reserven}, \text{Na/NiCl}_2) = 6,4$ zugeordnet.

3.3.6 Zink-Luftbatterie

Derzeitige Zink-Luftbatterien stellen überwiegend primäre Zellen dar⁷⁴. Es existieren daneben auch Ansätze die Technologie in sekundären Batterien für mehr als 50 bis 1.000 Zyklen zu nutzen⁷⁵⁻⁷⁶. Die theoretische Zellspannung der, in Rkt. 12 und Rkt. 13 für die Anoden- und Kathodenhalbzellreaktion dargestellten, Redoxreaktion beträgt 1,65 V. Die theoretische Energiedichte, ohne Berücksichtigung des Kathodengewichts, liegt bei 1.330 Wh/kg⁷⁷. Praktisch werden Spannungen von $U_{OCV} \approx 1,45$ V und Energiedichten von 100 bis zu 400 Wh/kg angestrebt⁷⁵⁻⁷⁶. Im Idealfall wandern OH^- -Anionen von der Kathode zur Anode. Es wird daher ein KOH basierter Elektrolyt verwendet, der in Polymerseparatoren (PP, Polysulfonmembran, et cetera) gequollen vorliegt⁵⁹. Die Wanderung von $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ -Ionen wird eingeschränkt, sodass diese idealerweise im Anodenraum verbleiben⁷⁸.



An der Luftkathode werden verschiedene Katalysatoren eingesetzt (MnO_2 , Ag, Co_3O_4 , La_2O_3 , LaNiO_3 , LiCo_2O_4 , LaMnO_3 , LaNiO_3 , NiCo_2O_4 , Ag, Au, Pt, Ni, Mn_4N ,...) ⁷⁹. Probleme der Technologie sind dadurch bedingt, dass die O_2 -Löslichkeit in KOH(aq) bei einem Druck von 1 bar nur bedingt gegeben ist. Es folgt eine Dreiphasenreaktion bei der $\text{O}_2(\text{g})$, der Katalysator und der Elektrolyt vorliegen müssen, mit den für solche Reaktionen üblichen Nachteilen⁸⁰. Weiterhin sind die H_2 -Bildung an der Anode, die Austrocknung der Elektrodenkomposite, die Bildung von Zn-Dendriten bei der Ladung und die Wanderung von Zn^{2+} zur Kathode häufig dargelegte Probleme.

Da die Verfügbarkeit und der Technologiereifegrad nicht sehr groß sind, ist die Bestimmtheit der im Anhang (siehe Tabelle 50) aufgeführten Kennwerte nicht sehr hoch²³. Die Effizienz wird zwischen 40 und 75 % angegeben. Eos-Energy und ReVolt-Technology veröffentlichen Zielwerte für ihre Technologien: 1.000 Zyklen, 400 Wh/kg, 800 Wh/l, 160 \$/kWh, 30 Jahre^{23, 75}. Diese Werte werden als Maximalwerte der Technologie verwendet. Die Minimalwerte werden aus Übersichtsartikeln extrahiert^{7, 23, 74, 77, 80}. Da Zn-Ressourcen weniger stark limitiert sind als die Rohstoffe anderer Speicher, wird der Technologie gemäß Gl. 43 ein maximaler Ressourcenbewertungsfaktor zugeordnet $BW(E_{Reserven}, \text{Zn-Luft}) = 10$.

3.4 Bewertung durch Benchmarking

Anhand der für die Applikationen hergeleiteten Ziel- und Mindestwerte sowie der Priorisierungsfaktoren (siehe Kapitel 3.2) werden die elektrochemischen Speichersysteme auf Grundlage ihrer Kennwerte (siehe Kapitel 3.3) mittels Benchmarking (siehe Kapitel 2.6) bewertet.

Die Energie- und Leistungsdichten der betrachteten Speicher sind gemeinsam mit den Ziel- und Mindestwerten der Applikationen im Ragonediagramm⁸¹ in Abbildung 40 skizziert. Die Leistungsdichte für Zn/Luft-, NiMH- und Na/NiCl₂-Batterien muss demnach, bei gleichbleibender Energiedichte, um ein bis zwei Größenordnungen erhöht werden, um die Mindestwerte für EVs und HEVs zu erfüllen. Die Werte von VRF- und Pb-Batterien reichen lediglich für den Einsatz in der stationären Applikation, ohne Mindestwerte für die Energiedichte, aus. LiBs sind der einzige Batterietyp, der die Anforderungen hinsichtlich der Leistungsdichte erfüllt.

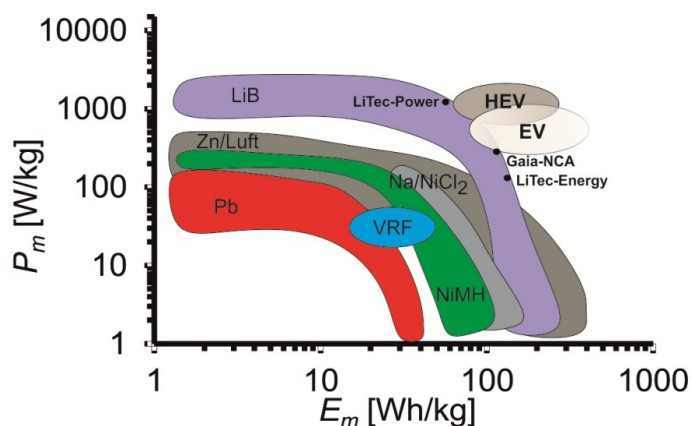


Abbildung 40: Ragonediagramm für die bewerteten elektrochemischen Speicher mit Zielwerten für spezifische Energie und Leistung für EV und HEV aus Kapitel 3.2.

Tabelle 9 zeigt die Faktoren für die Bewertung der Sicherheit der betrachteten Speicher gemäß Gl. 42 sowie die resultierenden Bewertungsfaktoren auf. Lithiumbatterien auf Basis von derzeitigen Kathodenmaterialien (LiCoO₂) wird aufgrund der relativ zu den anderen Speichern großen Wahrscheinlichkeit eines Sicherheitsvorfalls und den drastischen Auswirkungen (Feuer oder Explosion) ein minimaler Bewertungsfaktor $BW(\text{Sicherheit}, \text{LiCoO}_2) = 1$ zugeordnet. Indem stabilere Kathodenmaterialien (LiFePO₄) eingesetzt werden, können sowohl die Wahrscheinlichkeit als auch die Auswirkungen eines Sicherheitsvorfalls reduziert werden, sodass Lithiumbatterien maximal einen Sicherheitsbewertungsfaktor von $BW(\text{Sicherheit}, \text{LiFePO}_4) = 5$ aufweisen. Ähnlich hohe Reaktionswärmen wie für Lithiumbatterien können in Natrium-Nickelchloridbatterien durch eine Reaktion zwischen Na und der Kathode entstehen, sodass diesem Batterietyp ebenfalls relativ geringe Faktoren zugeordnet werden. Systeme mit wässrigen Elektrolyten weisen höhere Bewertungsfaktoren auf. Durch Wasserelektrolyse können explosive Knallgase entstehen. Dies ist vor allem für Bleibatterien mit einer gegenüber den anderen wässrigen Speichern erhöhten Nennspannung dokumentiert. Für Nickelmetallhydridbatterien wurden thermal runways und Explosionen von Zellen beobachtet. Dies führt zu erhöhten Auswirkungen von Sicherheitsvorfällen. Da Redoxflussbatterien große Mengen an verdünnten, wässrigen Elektrolyten umsetzen, wird diesem Batterietyp ein maximaler Sicherheitsbewertungsfaktor zugeordnet.

Tabelle 9: Sicherheitsbewertungsfaktoren der betrachteten elektrochemischen Speicher

Speicher	Wahrscheinlichkeit	Auswirkung	BW(Sicherheit)
Blei	0 - +	+	9 - 10
Nickelmetallhydrid	0 - +	0 - +	7 - 10
Lithium-LiCoO ₂	-	-	1
Lithium-LiFePO ₄	0	0	5
Vanadium-Redoxfluss	+	+	10
Natrium-Nickelchlorid	0	-	3 - 5
Zink-Luft	+	+	9 - 10

[a]: Dreistufige Bewertung von - über 0 nach +, für gering über mittel bis hoch.

Tabelle 10 veranschaulicht die Ressourcenbewertungsfaktoren für die betrachteten elektrochemischen Speicher gemäß Gl. 43. Bleibatterien definieren den minimalen Faktor für die Ressourcenbewertung $BW(E_{Reserven}, Pb) = 1$. Dies liegt an der relativ geringen Energiedichte und den begrenzten Pb-Ressourcen. Zink-Luftbatterien weisen einen maximalen Ressourcenbewertungsfaktor auf. Je nach verwendetem Kathodenmaterial ist der Rohstoffbewertungsfaktor von Lithiumbatterien durch das Übergangsmetall (Co in LiCoO₂) oder durch Li (Li in LiFePO₄) beschränkt.

Tabelle 10: Ressourcenbewertungsfaktoren der betrachteten elektrochemischen Speicher

Speicher	U [V]	Rohstoffe (Elektrodenmaterial)	$E_{Reserven}$ [GWh]	$BW(E_{Reserven})$
Blei	2	Pb (Pb) Pb (PbO ₂)	0,21	1
Nickelmetallhydrid	1,2	Ni (NiOOH) Ni^a , La (LaNi ₅ H _{4,8})	27,9	1,8
Lithium-LiCoO ₂	3,95	Li, Co^a (LiCoO ₂)	13,8	1,4
Lithium-LiFePO ₄	3,4	Li^a , Fe (LiFePO ₄)	114,2	4,5
Vanadium-Redoxfluss	1,2	V (V ²⁺) V (VO ₂ ⁺)	4,3	1,1
Natrium-Nickelchlorid	2,58	Ni (NiCl ₂)	179,1	6,4
Zink-Luft	1,45	Zn	297,2	10

[a]: Definiert das Minimum des Elektrodenmaterials.

Um alle Anforderungen für die Speicher zu berücksichtigen, werden die Kennwerte in Spinnendiagrammen aufgetragen. Anhand der Bewertung von Pb-LongLife-Batterien für EVs (siehe Abbildung 41-oben) wird deutlich, dass der Batterietyp die Mindestanforderungen bezüglich der gravimetrischen ($BW(E_m) < 1$) und volumetrischen Energiedichte ($BW(E_v) < 1$), der Entladungs- ($BW(P_m) < 1$) und Ladungsleistungsdichte ($BW(P_{m-Ladung}) < 1$) sowie der Maximaltemperatur ($BW(T_{max}) < 1$) nicht erfüllt. Nach Einrechnen der Priorisierungsfaktoren

(Abbildung 41-unten), sind die Bewertungsfaktoren für die kalendarische Lebensdauer, die Sicherheit und die Investitionskosten Triebkräfte für den Einsatz in EVs.

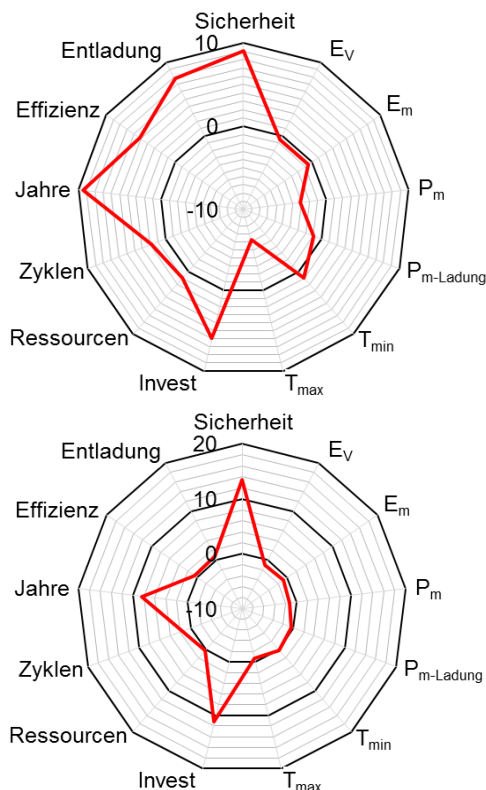


Abbildung 41: Bewertung des Pb-LongLife Batterietyps für die Applikation im EV vor (oben) und nach (unten) der Einrechnung von Priorisierungsfaktoren.

Abbildung 42-oben skizziert die Bewertung der betrachteten Speichersysteme für EVs. Die Mindestwerte für die Entladungsleistungsdichte werden von leistungsoptimierten Zn/Luft-Batterien (schwarz) und LiBs (violett) erfüllt. Den Mindestwert für die Ladungsleistungsdichte erreichen Na/NiCl₂-Systeme (grün) und LiBs. Die Maximaltemperatur ist ein weiterer Faktor, dessen Mindestanforderung lediglich LiBs und Zn/Luft-Systeme erreichen. Der Zielwert von 85 °C wird von keinem der betrachteten Systeme erreicht. Demnach stellen LiBs den einzigen Batterietyp dar, der alle Mindestanforderungen für den Einsatz in EVs erfüllt. Bezüglich der Energiedichte werden sie von energiedichteoptimierten Zn/Luft-Systemen übertroffen. Letztere weisen voraussichtlich keine ausreichende zyklische Lebensdauer und unzureichende Minimaltemperaturen auf.

Priorisieren ergibt die Auftragung in Abbildung 42-unten, aus der folgende Reihenfolge für die Applikation der Energiespeicher in EVs abgeleitet werden kann: Zn/Luft > LiBs > Na/NiCl₂ > NiMH ≈ VRFB > Pb. Dennoch wird LiBs das höchste Potential für die Anwendung zugeordnet, da sie den einzigen Batterietyp darstellen, der alle Mindestanforderungen erfüllt. Die hohen Investitionskosten und die vergleichsweise geringen Sicherheitsbewertungsfaktoren stellen dabei die vordringlichen Schwächen von LiBs dar. Es wird abgeleitet, dass LiBs für EVs vordringlich bezüglich ihrer Energiedichte, den Investitionskosten und der Sicherheit optimiert werden sollten. Der mangelnde Sicherheitskennwert geht einher mit

einer beschränkten Maximaltemperatur, die mit $T_{\max}(\text{LiB}) = 50\text{-}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ signifikant vom Zielwert abweicht. Die Investitionskosten werden stark von den eingesetzten Ressourcen beeinflusst. Demnach sollten LiB-Technologien, die vergleichsweise geringe Ressourcenbewertungsfaktoren aufweisen ($BW(E_{\text{Reserven}}, \text{LiB}) = 1,4 - 4,5$), nicht in EVs eingesetzt werden. Ein Bewertungsfaktor von 4,5 kann auch durch Wechseln des Kathodenmaterials nicht überschritten werden.

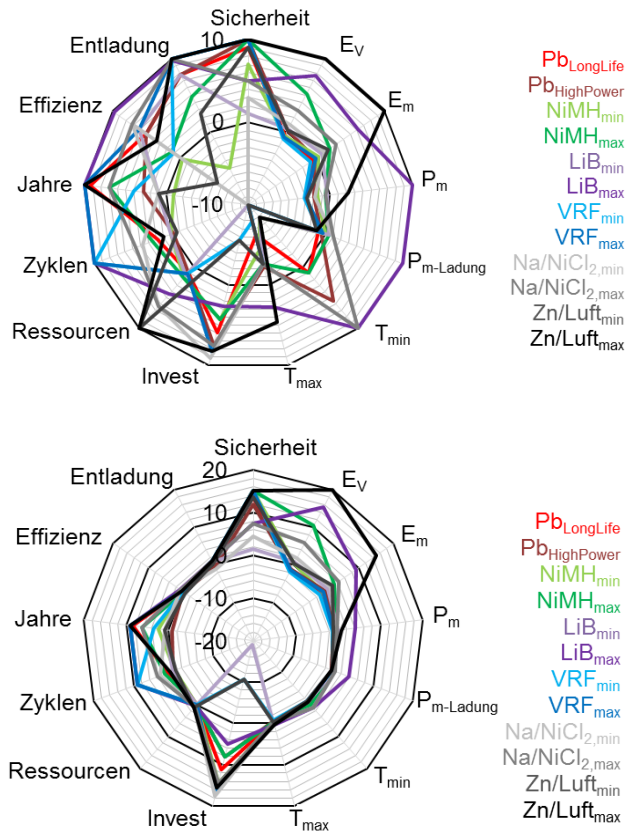


Abbildung 42: Bewertung verschiedener elektrochemischer Speicher für die Applikation im EV vor (oben) und nach (unten) Einrechnen von Priorisierungsfaktoren.

Abbildung 43 zeigt die priorisierten Bewertungsfaktoren der Speicher für die Applikation in HEVs auf. Daran wird deutlich, dass LiBs (violett) vor Zn/Luft- (schwarz) und NiMH-Batterien (grün) mit Abstand die höchsten Faktoren aufweisen. Die hohen Werte für die Ladungs- und Peakentladungsleistungsdichte in Kombination mit der hohen zyklischen Lebensdauer sowie der hohen Effizienz sind die Haupttriebfedern für den Einsatz in HEVs. Für den Einsatz von LiBs in HEVs sollten in erster Linie die Maximaltemperatur und die Sicherheit der Systeme optimiert werden.

Abbildung 44 enthält die priorisierten Bewertungsfaktoren für Energiespeicher in autarken, stationären Systemen. Für diese ist der Unterschied zwischen den betrachteten Speichern geringer als in EVs oder HEVs. Die Summierung der Produkte aus Priorisierungs- und Bewertungsfaktoren ergibt folgende Reihenfolge: VRFB (blau) > Zn/Luft (schwarz) > LiB (violett) > Na/NiCl₂ (grau) > Pb (rot) > NiMH (grün). Um LiBs für stationäre Systeme zu

entwickelt, sollten vordringlich die Faktoren: Investitionskosten, zyklische Lebensdauer, Sicherheit und Ressourcen optimiert werden.

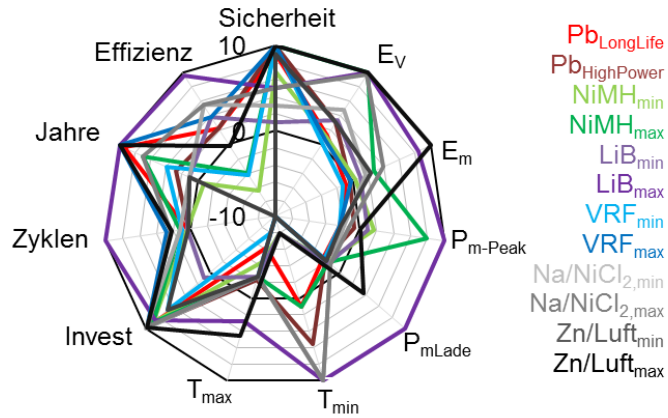


Abbildung 43: Bewertung verschiedener elektrochemischer Speicher für die Applikation im HEV nach der Einrechnung von Priorisierungsfaktoren.

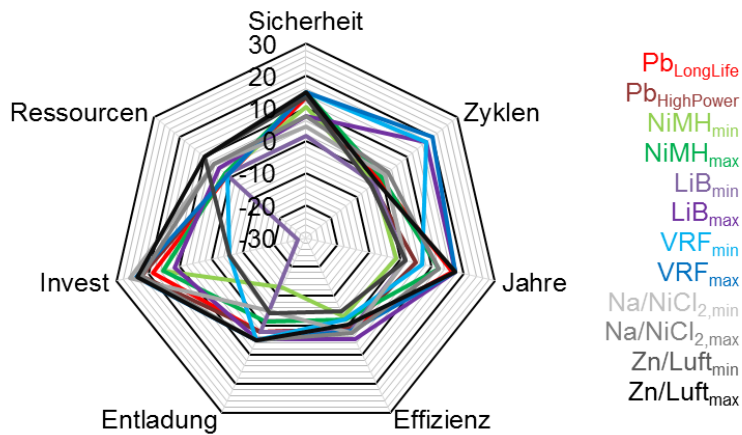


Abbildung 44: Bewertung verschiedener elektrochemischer Speicher für die Applikation in stationären Systemen nach der Einrechnung von Priorisierungsfaktoren.

3.5 Zusammenfassung

Die Applikation elektrochemischer Speicher in batterieelektrischen (EVs) und hybrid-elektrischen Fahrzeugen (HEVs) sowie autarken, stationären Systemen bringt unterschiedliche Anforderungen für die Speicher mit sich. Während für EVs die Energiedichte, die Investitionskosten und die Sicherheit vordringlich sind, sollten Speicher in HEVs eine hohe Leistungsdichte, Effizienz und zyklische Lebensdauer in Verbindung mit optimierten Sicherheitsmerkmalen und Temperaturbereichen aufweisen. Stationäre Anwendungen erfordern Speicher mit optimalen Werten für die Lebensdauer, die Sicherheitsmerkmale und die Investitionskosten. Daneben müssen die Speicher in Hinblick auf vielseitige Anforderungen für die jeweiligen Applikationen Mindestwerte erreichen. Diese konnten in applikations-spezifischen Sensitivitätsanalysen gemeinsam mit den jeweiligen Zielwerten entwickelt werden. Darauf basierend wurden Priorisierungsfaktoren für die Applikationen hergeleitet.

Anhand der Ziel- und Mindestwerte sowie der Priorisierungsfaktoren wurde auf Grundlage von Kennwerten verschiedener, elektrochemischer Speichersysteme eine Bewertung mittels Benchmarking durchgeführt. Demnach stellen derzeitige Lithiumionenbatterien (LiBs) den einzigen Batterietyp dar, der alle Mindestanforderungen für den Einsatz in EVs erfüllt. Es kann abgeleitet werden, dass LiBs für EVs maßgeblich hinsichtlich der Energiedichte, der Investitionskosten und der Sicherheit optimiert werden sollten. Die beiden letzteren Faktoren erfordern gleichzeitig eine Erweiterung der Maximaltemperatur beziehungsweise eine Optimierung des Ressourcenbewertungsfaktors. LiBs weisen weiterhin mit Abstand die höchsten Faktoren der Speicher für die Applikation in HEVs auf. Vordringlich ist dabei, die Kennwerte für Maximaltemperatur und Sicherheit zu optimieren. Die zentralen Entwicklungsfelder für LiBs in stationären Systemen bestehen darin, die Investitionskosten zu reduzieren, die zyklische Lebensdauer zu erhöhen, Systeme mit maximalen Ressourcenbewertungsfaktoren zu verwenden sowie die Sicherheit zu optimieren.

4 Entwicklung eines Bewertungsmodells für Lithiumbatteriekomponenten

Wie in Kapitel 3.1 dargelegt, sind die Parameter Energiedichte, Leistungsdichte, Lebensdauer, Sicherheit, Kosten, und Rohstoffe ausschlaggebend für die Bewertung. Es werden daher zunächst auf der Grundlage einer Literaturstudie die Einflüsse der verschiedenen Komponenten auf die Parameter beschrieben und limitierende, zugängliche Kennwerte für die jeweiligen Komponenten definiert. Dabei wird der Stand der Technik bezüglich kommerziellen und in der Forschung befindlichen Systemen berücksichtigt.

Entsprechend der im Kapitel 2.2 beschriebenen Methodik des Benchmarkings wird für jeden Kennwert eine lineare Bewertungsskala von 1 bis 10 etabliert, die anhand des maximalen und minimalen Wertes für die jeweilige Komponente definiert wird. So weist beispielsweise Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ die geringste gravimetrische Energiedichte der betrachteten Anodenmaterialien auf (siehe Kapitel 4.1), während metallischem Lithium der höchste Wert zugeordnet werden kann. Die Skala für die gravimetrische Energiedichte für Anodenmaterialien reicht dementsprechend von 1 für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bis 10 für Lithium. Dadurch kann den betrachteten Materialien ein unter allen Parametern vergleichbarer Bewertungsfaktor zugeordnet werden, der im Gegensatz zu anderen Bewertungsstudien auf quantitativen Kennwerten und nicht auf einer qualitativen Einschätzung beruht.

4.1 Energiedichte

Die Zusammenhänge für die thermodynamischen Werte der gravimetrischen (E_m^0 , Gl. 7) und volumetrischen (E_v^0 , Gl. 8) Energiedichten für Elektrodenmaterialien müssen für die Betrachtung in realen Batterien um folgende Faktoren erweitert werden:

- Im Gegensatz zur offenen Zellspannung (U_{OCV}) muss die Spannung des realen Systems (U_{CCV}) berücksichtigt werden. Dabei wird der integrale Mittelwert der vollständigen Entladung nach Beenden der Einfahrprozedur bei einer C/10-Rate aus Literaturdaten verwendet. In der Literatur wird diese vielfach als Standard-Entlade- und Laderate für die Bestimmung der thermodynamischen Kennwerte definiert.
- Die theoretische, spezifische Kapazität (Q_m^0) ist in realen Systemen zum Teil stark herabgesetzt. Als reale, spezifische gravimetrische Kapazität (Q_m) wird der Wert nach Beenden der Einfahrprozedur bei einer C/10-Rate aus Literaturdaten verwendet.
- Die Dichte des komprimierten Elektrodenkomposits (ρ_{EI}) ist niedriger als die des 100 % dichten, reinen Aktivmaterials (ρ^0). ρ_{EI} ist dabei definiert als die Stampfdichte des verdichteten Aktivelektrodenmaterials mit Binder und Leitfähigkeitsadditiven. Der Wert wird aus dem Mittelwert von mindestens drei Literaturangaben extrahiert.
- Es muss zusätzlich der Anteil des Aktivmaterials am jeweiligen Elektrodenkomposit ($\%_{Anode}$ beziehungsweise $\%_{Kathode}$) berücksichtigt werden.
- Um die Werte auf Zellebene berechnen zu können, muss weiterhin der Anteil an Passivmaterialien ($\%_{Passiv}$) auf Zellebene beachtet werden.

Dementsprechend ergeben sich die Werte der realen, gravimetrischen (E_{m-LiB}) und volumetrischen (E_{v-LiB}) Energiedichten auf Zellebene entsprechend Gl. 44 und Gl. 45. Die spezifischen Kapazitäten von Anode ($Q_{m-Anode}$, $Q_{v-Anode}$) und Kathode ($Q_{m-Kathode}$, $Q_{v-Kathode}$) stellen die Werte der vollständig entladenen Verbindungen dar. Für Lithumanoden werden die Parameter der geladenen Anode berücksichtigt.

Abbildung 45-oben illustriert die Masseanteile der unterschiedlichen Komponenten einer kommerziellen 18650-Zelle mit einer Graphitanode und einer Lithiumcobaltoxidkathode⁸². Die Volumenanteile in Abbildung 45-unten sind aus den Masseanteilen und den jeweiligen Materialdichten berechnet. Demnach ist in kommerziellen LiBs ein erheblicher Anteil an Passivkomponenten (Endplatte, Kern, Behälter, Elektrolyt...) verbaut ($\%_{m-Passiv} \approx 1/3$,

$\%_{V-Passiv} > 1/3$). Das Interkalationskathodenaktivmaterial macht dabei 1/3 der Masse und etwa 1/4 des Volumens aus.

$$E_{m-LiB} = \frac{U_{CCV}}{(Q_{m-Kathode} \cdot \%_{m-Kathode})^{-1} + (Q_{m-Anode} \cdot \%_{m-Anode})^{-1}} \cdot (1 - \%_{m-Passiv}) \quad \text{Gl. 44}$$

$$E_{V-LiB} = \frac{U_{CCV}}{(Q_{V-Kathode} \cdot \%_{V-Kathode})^{-1} + (Q_{V-Anode} \cdot \%_{V-Anode})^{-1}} \cdot (1 - \%_{V-Passiv}) \quad \text{Gl. 45}$$

Werden statt interkalationsbasierter Elektrodenmaterialien neuartige Konversionsmaterialien (Schwefel, Silizium, ...) eingeführt, so kann nicht auf Literaturdaten der Massen- oder Volumenanteile in der kompletten Zelle zurückgegriffen werden. Es wird vereinfachend der Aktivmaterialanteil im jeweiligen Elektrodenkomposit mit $\%_m = 65\%$ belegt. Dieser Wert konnte als Mittelwert derzeitiger Schwefelkathoden⁸³⁻⁸⁵ und Siliziumanoden⁸⁶⁻⁸⁷ abgeleitet werden. Der Volumenanteil wird mit der jeweiligen Stempfdichte des Materials berechnet.

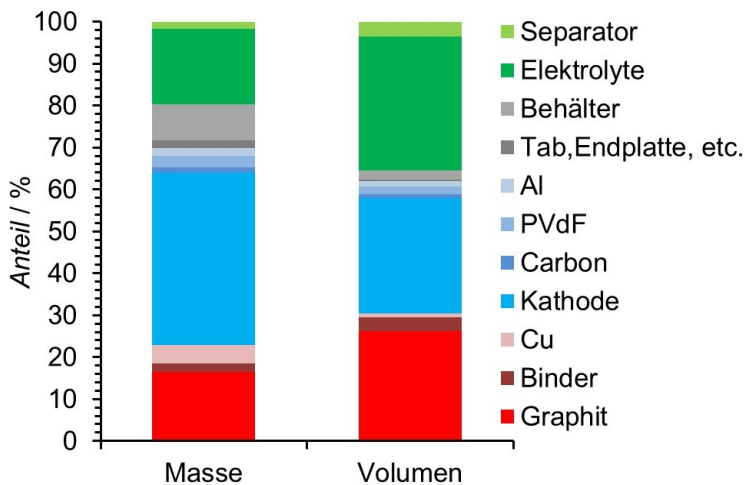


Abbildung 45: Links: Masseanteil der Komponenten einer 18650-LiB nach⁸². Rechts: Aus den Masseanteilen und den Dichten der Komponenten berechnete Volumenanteile einer 18650-LiB.

Die Bewertung der Energiedichte von Elektrodenmaterialien erfolgt auf Grundlage der Werte der 18650-Zellen: E_{m-LiB} und E_{V-LiB} . Dabei werden für Kathodenmaterialien die Zellen mit Siliziumanode betrachtet, während für Anodenmaterialien der Komposit $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ als Kathode dient. Die Materialkennwerte der Referenzelektroden sind in Tabelle 11 aufgestellt. Aus den Kennwerten für die gravimetrische und volumetrische Energiedichte werden zwei individuelle Bewertungsfaktoren von Aktivelektrodenmaterialien für LiBs gebildet. Dabei werden getrennte Einteilungen für Anoden- und Kathodenmaterialien verwendet.

Für die Bewertung von Kathoden stellt die gravimetrische Energiedichte von Lithiummanganspinellkathoden ($E_{m-LiB}(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 219 \text{ Wh/kg}$) einen Wert von 1 und die von Schwefelkathoden ($E_{m-LiB}(\text{Li}_2\text{S}) = 529 \text{ Wh/kg}$) einen Wert von 10 dar. Der Kathoden-Bewertungsfaktor der volumetrischen Energiedichte wird in einem Bereich von $E_{V-LiB}(\text{LiMnO}_2) = 289 \text{ Wh/l}$ für Lithiummanganoxiddkathoden (1) bis $E_{V-LiB}(\text{LiCoO}_2) = 534 \text{ Wh/l}$ für Lithiumcobaltoxid (10) definiert.

Für die Bewertung von Anoden werden für die gravimetrische und volumetrische Energiedichte die Werte von Lithiumtitanatanoden ($E_{m-LiB}(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 109 \text{ Wh/kg}$, $E_{v-LiB}(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 183 \text{ Wh/l}$) als Bewertungskennzahl von 1 und die von Lithiummetallanoden ($E_{m-LiB}(\text{Li}) = 520 \text{ Wh/kg}$, $E_{v-LiB}(\text{Li}) = 897 \text{ Wh/l}$) als Bewertungskennzahl von 10 definiert.

Tabelle 11: Kennwerte der Referenzelektroden für die Bewertung der Energiedichte in 18650-Zellen

Elektrode	$U_{CCV} [\text{V}]$	Q_m^0 / Q_m [Ah/kg]	ρ^0 / ρ_{El} [g/cm ³]	% _m [%]	% _v [%]
Si	0,05 ⁸⁸	4.200 / 1.400 ⁸⁸	2,34 / 0,52 ⁸⁶⁻⁸⁷	0,65 ⁸⁶⁻⁸⁷	0,80
$\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$	3,61 ⁸⁹	290 / 239 ⁸⁹	4,19 ⁹⁰ / 1,89 ⁹¹	0,87 ⁸²	0,87 ⁸²

4.1.1 Kathodenmaterialien

Eine Übersicht gravimetrischer Energiedichten verschiedener Kathodenmaterialien mit Siliziumanoden ist in Abbildung 46 gegeben. Da Lithiumanoden, wie im Kapitel 4.4 dargelegt, intrinsische Sicherheitsprobleme aufweisen, wird der theoretische Wert mit Li nicht berücksichtigt. Der blaue Balken ist der Wert für die LiB (E_{m-LiB}), während die thermodynamischen Grenzen (E_m^0) durch den roten Balken dargestellt werden. Als Vergleichswerte sind der Mindest- und Zielwert der Energiedichte für das EV-Modell für eine Reichweite von 100 und 500 km aufgetragen (siehe Kapitel 3.2.1).

Demnach erreichen alle betrachteten Elektrodenmaterialien in Kombination mit Si-Anoden bezüglich der gravimetrischen Energiedichte die Mindestreichweite von 100 km im EV. Der Wert steigt in Abhängigkeit von dem eingesetzten Kathodenaktivmaterial in der Reihenfolge: LiMn_2O_4 (248 km) < LiMnO_2 (306 km) < LiFePO_4 (339 km) < LiCoO_2 (350 km) < $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (436 km) < Komposit ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, 503 km) < Li_2S (694 km). Die Reichweiten stellen dabei Maximalwerte dar, da das Gewicht zusätzlicher Komponenten im Batteriepack (Kühlung, Batteriemanagement, Verkabelung, ...) vernachlässigt wird. Es folgt daraus, dass der Zielwert für die Reichweite des EVs, bezogen auf die gravimetrische Energiedichte, von Schwefelkathoden sowie Hochkapazitätskathoden ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$) in Verbindung mit Siliziumanoden erreicht werden kann. Das Nickelmangan-spinell ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), das auch als Hochvoltkathode bezeichnet wird, weist Reichweiten knapp unterhalb des Zielwertes auf.

Die entsprechende Übersicht für die jeweiligen volumetrischen Energiedichten ist in Abbildung 47 skizziert. Die thermodynamischen Grenzen (E_v^0 , roter Balken) liegen im Gegensatz zu den gravimetrischen Werten (E_m^0) für alle Kathodenmaterialien weit über dem Mindestwert für das EV-Modell. Auf diese Tatsache wird zurückgeführt, dass die volumetrischen Energiedichten in der Literatur für die Anwendung von LiBs in EVs kaum berücksichtigt werden. Demgegenüber sind die Werte für die volumetrischen Energiedichten der 18650-Zellen (E_{v-LiB} , blauer Balken) stark vermindert: LiMn_2O_4 (166 km) < LiMnO_2 (190 km) < Li_2S (215 km) < LiFePO_4 (243 km) < Komposit (339 km) \approx $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (339 km) < LiCoO_2 (350 km). Dies ist durch die starken Abweichungen zwischen ρ^0 und ρ_{El} bedingt. So beträgt die Stempfdichte eines Schwefelelektrodenkomposits lediglich 1/3 des theoretischen Wertes ($\rho^0 = 2,09 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{El} = 0,79 \text{ g/cm}^3$)⁸³⁻⁸⁵. Dementsprechend sind die volumetrischen Energiedichten der 18650-Zellen der vordringliche Kennwert für die Bewertung der Energiedichte von LiB-Elektrodenmaterialien für EVs. LiBs auf Basis von Schwefelkathoden weisen demnach geringere volumetrische Energiedichten als die Mehrzahl der Interkalationskathoden auf. Dies führt dazu, dass die Einführung von Lithium-Schwefelbatterien für EV-Applikationen als problematisch eingestuft wird.

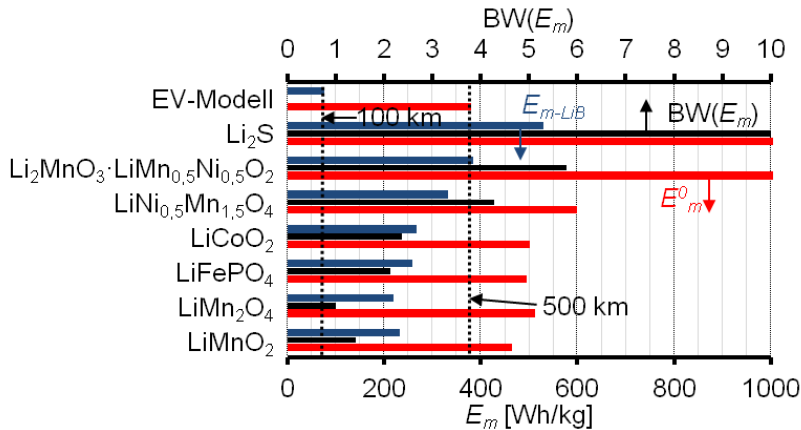


Abbildung 46: Theoretische (E_m^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete (E_{m-LiB} , blauer Balken) gravimetrische Energiedichten verschiedener Kathoden mit Si-Anoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die gravimetrische Energiedichte ($BW(E_m)$, schwarzer Balken).

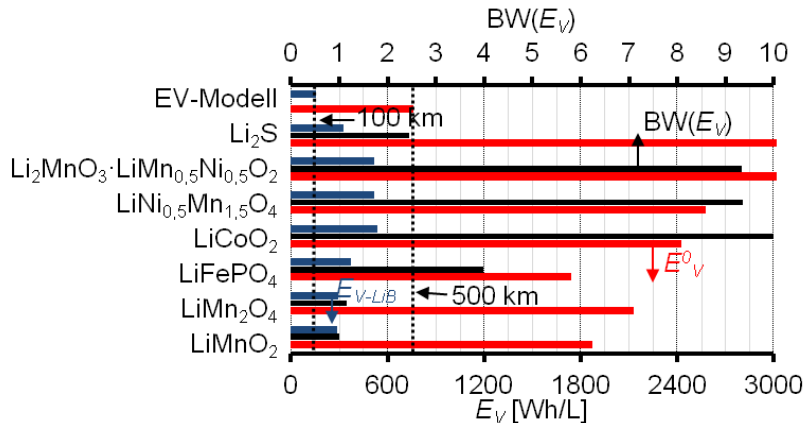


Abbildung 47: Theoretische (E_v^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete (E_{v-LiB} , blauer Balken) volumetrische Energiedichten verschiedener Kathoden mit Si-Anoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die volumetrische Energiedichte ($BW(E_v)$, schwarzer Balken).

4.1.2 Anodenmaterialien

Eine Aufstellung von theoretisch (E_m^0 , roter Balken) und praktisch erreichbaren (E_{m-LiB} , blauer Balken) gravimetrischen Energiedichten ist in Abbildung 48 für verschiedene Anodenmaterialien mit der $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathode (siehe Tabelle 11) skizziert. Demnach sinkt die gravimetrische Energiedichte in der Reihenfolge: Li < Si < Graphit < $Li_4Ti_5O_{12}$. Der Mindestwert für das EV für eine Reichweite von 100 km wird von allen Anoden erreicht. Die Abfolge stimmt mit dem generellen Trend der spezifischen Kapazitäten überein. Vergleicht man jedoch die spezifische Kapazität von Graphit mit der von Silizium ($Q_m(C_6) = 360 \text{ mAh/g}$ vs $Q_m(Si) = 1.400 \text{ mAh/g}$), so liegt ein Faktor von etwa 4 zwischen den Materialien. Diese Abweichung wird in Abbildung 48 für die jeweiligen Energiedichten nicht ersichtlich (Faktor: 1,5). Der Grund liegt in der Limitation der Energiedichte durch die spezifische Kapazität des Kathodenmaterials ($Q_m(Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2) = 238 \text{ mAh/g}$). Das führt dazu, dass die Einführung von hochkapazitiven Anoden (Si, Sn, Li, ...) in LiBs, die auf Interkalationskathoden basieren, maximal zu einer Verdopplung (Faktor: 1,83) der gravi-

metrischen Energiedichte derzeitiger LiBs führt. Es wird weiterhin deutlich, dass der 500 km Zielwert für das EV lediglich mit konversionsbasierten Anoden erreicht werden kann. Wird eine LiCoO_2 -Kathode eingesetzt, kann der Zielwert auch mit Li nicht erreicht werden ($E_{m-\text{LiB}}$ (Li/LiCoO_2) = 286 Wh/kg).

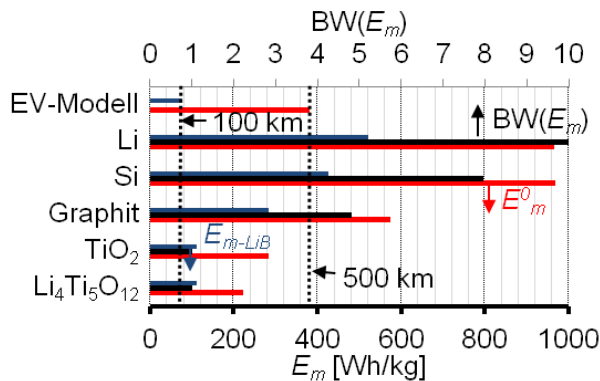


Abbildung 48: Theoretische (E_m^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete ($E_{m-\text{LiB}}$, blauer Balken) gravimetrische Energiedichten verschiedener Anoden mit $\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ -Kompositkathoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die gravimetrische Energiedichte ($\text{BW}(E_m)$, schwarzer Balken).

Die entsprechende Auftragung für die volumetrische Energiedichte verschiedener Anoden ist in Abbildung 49 aufgezeigt. Die Abfolge der Anoden stimmt mit der für die gravimetrischen Energiedichten überein. Da die Stempfdichte von metallischem Lithium dem theoretischen Wert entspricht, ist die volumetrische Energiedichte der resultierenden LiB ($E_{v-\text{LiB}}$, blauer Balken) mit Abstand am höchsten und entspricht etwa dem doppelten der Si basierten LiB. Diese zeigt aufgrund der hohen theoretischen Dichte des delithiierten Materials eine höhere theoretische volumetrische Energiedichte (E_v^0 , roter Balken) als die Li basierte LiB⁹²⁻⁹³. Silizium, Graphit und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ basierte Batterien erreichen mit der Kompositkathode nicht den Zielwert, liegen aber über dem Mindestwert für die Applikation im EV. Dementsprechend gilt wie für Kathodenmaterialien, dass die volumetrische Energiedichte der LiBs der vordringliche Kennwert für die Bewertung der Energiedichte von LiB-Anodenmaterialien für EVs darstellt.

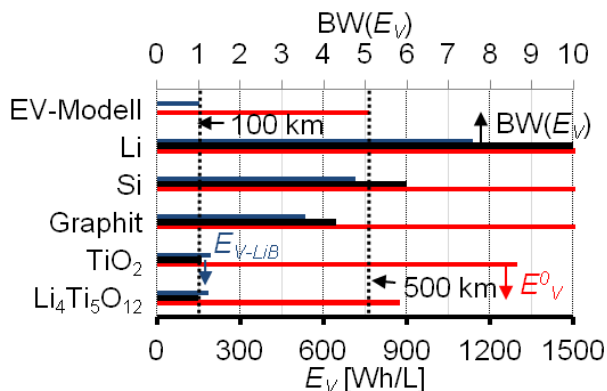


Abbildung 49: Theoretische (E_v^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete ($E_{v-\text{LiB}}$, blauer Balken) volumetrische Energiedichten verschiedener Anoden mit $\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ -Kompositkathoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die gravimetrische Energiedichte ($\text{BW}(E_v)$, schwarzer Balken).

4.2 Leistungsdichte

Die Leistungsdichte von Lithiumionenbatterien ergibt sich nach Gl. 17 aus der resultierenden geschlossenen Zellspannung, dem Gesamtwiderstand sowie aus der Stromstärke durch die Batterie. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, kann die Leistungsdichte nicht wie die Energiedichte direkt aus thermodynamischen Materialkennwerten abgeleitet werden, sondern hängt von der kinetischen Antwort des Systems ab⁹⁴. Diese wird hauptsächlich durch die Leitfähigkeitseigenschaften der Einzelkomponenten und der Elektrodenkinetik bestimmt. Abbildung 50 veranschaulicht die verschiedenen Komponenten mit jeweiligen Werten für die ionischen beziehungsweise elektronischen Leitfähigkeiten. Die Komponenten können demnach in rein elektronische Leiter (Stromkollektor, Leitfähigkeitsadditiv), ionisch-elektronische Mischleiter (Anoden- und Kathodenaktivmaterial), reine Ionenleiter (Elektrolyt, Separator, Oberflächenpassivschichten) und Isolatoren (Binder) unterteilt werden. Die Bewertung der Komponenten bezüglich der Leistungsdichte einer auf ihnen basierten LiB erfolgt auf Grundlage der Leitfähigkeitsdaten in Modellsystemen aus der Literatur.

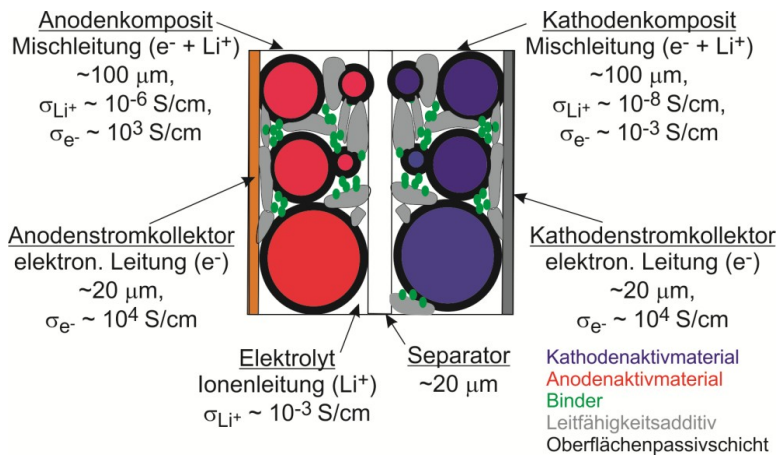


Abbildung 50: Übersicht der Leitfähigkeitseigenschaften der Komponenten in einer LiB.

Vergleicht man die Lithiumionenleitfähigkeiten des Elektrolyten ($\sigma_{Li^+} = 10^{-3} S/cm$) mit dem der Elektrodenmaterialien ($\sigma_{Li^+} = 10^{-5} - 10^{-10} S/cm$), so ist unter zusätzlicher Berücksichtigung der jeweiligen Diffusionslängen der Ladungstransport in den festen Aktivmaterialien der limitierende Schritt des Transportprozesses⁹⁴⁻⁹⁵. Dennoch sind der Ladungstransport in dem Elektrolyten und in den Stromkollektoren wichtige Parameter, um die Leistungsdichte des Gesamtsystems bewerten zu können.

4.2.1 Elektrodenaktivmaterialien

Der Ladungstransport in den gemischtleitenden Elektrodenaktivmaterialien kann durch den Lithiumdiffusionskoeffizienten (\tilde{D}_{Li}) erfasst werden. Dieser ist aus Experimenten zugänglich, die den gekoppelten Transport von Lithiumkationen und Elektronen charakterisieren. Solche umfassen die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Tracer Diffusionsexperimente, verschiedene NMR-Techniken, Galvanostatische und Potentiostatische Intervalltitration, Cyclovoltammetrie, Mechanische Relaxationstechniken und verschiedene Massenspektrometrie-Techniken⁹⁶.

In der Regel wird der Lithiumionentransport als limitierender Faktor für die gekoppelte Diffusion von Li^+ und e^- betrachtet⁹⁴⁻⁹⁵. Insbesondere für Kathodenmaterialien des Polyaniontyps⁹⁷ sowie Konversionselektroden wie Schwefel- oder Lithium/Sauerstoff-Elektroden⁸⁵, die sehr niedrige elektronische Leitfähigkeiten aufweisen, wird häufig eine

Limitation durch die elektronische Leitung diskutiert. Welcher der beiden Ladungsträger den Transport limitiert, wird im Folgenden vernachlässigt.

Es wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass der Diffusionskoeffizient unabhängig davon ist, ob er während der Ladung oder Entladung bestimmt wird. Dies trifft für die meisten Materialien in guter Näherung zu⁹⁴. Abweichungen zwischen der Diffusivität für Entladung und Ladung treten zum Beispiel für kohlenstoffbasierte Anoden auf⁹⁸. Diese sind mit einer Größenordnung von weniger als 10 % jedoch vernachlässigbar und es wird somit die jeweilige Ladephase bei der Literaturanalyse ignoriert.

Bei der Analyse von Daten zum Li-Diffusionskoeffizienten fällt auf, dass die Werte für die Mehrzahl der Materialien große Varianzen um zwei bis zum Teil vier Größenordnungen aufweisen. So charakterisierten Kikkawa et al. LiCoO_2 , dessen Darstellung nicht näher beschrieben ist, mittels galvanostatischer Intervalltitration einen Wert für $\tilde{D}_{\text{Li}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁹⁹. Lakshmanan et al. hingegen bestimmten 2012 für LiCoO_2 mittels Cyclovoltammetrie einen Diffusionskoeffizienten von $\tilde{D}_{\text{Li}} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹⁰⁰. Das Material wurde bei 600 °C in einer neuartigen gelassierten Verbrennungsmethode aus $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Gelatine in Wasser synthetisiert. Der große Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten ist auf die unterschiedlichen Präparationstechniken der Materialien zurückzuführen. Diese haben unterschiedliche Partikeldimensionen und -morphologien, Reinheiten, Korngrenzichten und Defektdichten in den Kristallstrukturen zur Folge⁹⁴. Die Abhängigkeit von den Materialeigenschaften kann unter anderem durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten des Bulkmaterials und der Korngrenzen erklärt werden⁹⁴. Weiterhin weisen sich während der Experimente bildende Oberflächenschichten andere Li-Diffusionskoeffizienten als das Bulkmaterial auf; diese sind zudem in der Regel elektronisch isolierend¹⁰¹. Dies führt dazu, dass der eingesetzte Elektrolyt beziehungsweise dessen Reaktion mit dem Elektrodenmaterial einen zusätzlichen Einfluss auf den charakterisierten Diffusionskoeffizienten hat. In diesem Zusammenhang steht auch der Einfluss des Gesundheitszustandes (engl.: State of Health, SoH) des Materials auf den Ladungstransport in den Elektrodenmaterialien. Eine detailliertere Betrachtung dieses Zusammenhangs liefert das Kapitel 4.3. Für die Bewertung des Li-Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_{Li} wird dementsprechend der Mittelwert verschiedener Studien nach der Bildung der initialen Passivierungsschichten bei einem Gesundheitszustand von 1 verwendet ($\text{SoH}_Q = \text{SoH}_R = 1$).

4.2.1.1 Abhängigkeit des Li-Diffusionskoeffizienten vom Lithierungsgrad

Der Diffusionskoeffizient hängt zusätzlich vom Lithierungsgrad des Elektrodenmaterials ab. Wie in Abbildung 51 für verschiedene Anoden und Kathoden veranschaulicht, variiert der Zusammenhang zwischen dem Ladungszustand (SoC in %) und dem Li-Diffusionskoeffizienten für die Materialien. Dies liegt an der unterschiedlichen Mobilität und Aktivität der diffundierenden Spezies (e^- und Li^+) in den nicht-idealen Materialien. Diese weisen zudem in der Regel Phasenwechsel auf, die zu einer Änderung der Größen führen¹⁰²⁻¹⁰⁵. Die Variation des Koeffizienten beläuft sich auf zwei (Carbonfasern , LiNiO_2 und LiCoO_2) bis drei (natürlicher Graphit) Dekaden und ist damit in derselben Größenordnung wie die Abweichung zwischen verschiedenen Studien angesiedelt.

Dies kann unter anderem damit begründet werden, dass, wie in Tabelle 12 für verschiedene Interkalationselektrodenmaterialien gezeigt, die elektronische Leitfähigkeit signifikant vom Lithierungsgrad abhängt. So weist Lithiumcobaltat (LCO) nach Menetrier et al. in Abhängigkeit von dem Lithiumgehalt x in Li_xCoO_2 zwei grundlegend unterschiedliche Leitfähigkeitsregime auf. Für die lithiumreiche feste Lösung von $x = 1 - 0,96$ ist die elektronische Leitfähigkeit thermisch aktiviert und in der Größenordnung von Halbleitern. Für geringere Li-Gehalte $x = 0,74 - 0,5$ liegt die Verbindung als metallischer Leiter mit einer von der Temperatur unabhängigen elektronischen Leitfähigkeit vor¹⁰⁶. Ein weiteres Beispiel ist Lithiumtitanat, das im lithiierten Zustand ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) blau ist und eine hohe elektronische

Leitfähigkeit aufweist, während es im delithiierten Zustand ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) eine weiße Farbe und eine wesentlich geringere elektronische Leitfähigkeiten hat¹⁰⁷.

Tabelle 12: Aufstellung elektronischer Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur für verschiedene Elektrodenmaterialien im delithiierten und lithiierten Zustand

Material	Delithiiert	σ_e [S/cm]	lithiiert	σ_e [S/cm]
LCO	$\text{Li}_{0,55}\text{CoO}_2$	10^{1-106}	Li_1CoO_2	$10^{-4}-10^{-3-106}$
LNMO	$\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$	$10^{-3-102, 108}$	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$	$10^{-4-102, 108}$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$5 \cdot 10^{-7}-10^{-13-107}$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	10^{-2-107}

Da der SoC-Bereich und das -Intervall, in dem der gekoppelte Diffusionskoeffizient charakterisiert wird, zwischen den Literaturstudien stark variiert, wird für Kathodenmaterialien der Diffusionskoeffizient der vollständig lithiierten Verbindung herangezogen, während für Anodenmaterialien der Wert der delithiierten Komponente zur Bewertung der Leitfähigkeitseigenschaften dient. Für beide wird also zur Vereinfachung ein Ladungszustand von SoC = 0 % betrachtet.

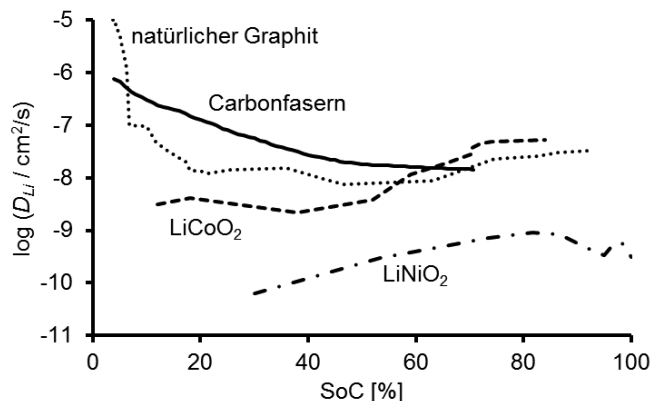


Abbildung 51: Abhängigkeit des gekoppelten Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur vom Ladungszustand (SoC) verschiedener Elektrodenmaterialien: LiNiO_2 (—, ¹⁰⁴); LiCoO_2 (---, ¹⁰⁴); Carbonfasern (—, ¹⁰⁹); natürlicher Graphit (···, ¹¹⁰).

Zudem beträgt die Abweichung zwischen den Mittelwerten der in Abbildung 51 dargestellten Diffusionskoeffizienten und dem Wert bei SoC = 0 %, bezogen auf den Mittelwert, weniger als 10 %. Er beträgt für LiNiO_2 : 8,75 %, für LiCoO_2 : 1,6 %, für natürlichen Graphit: 7,6 %, und für Carbonfasern: 3,1 %.

4.2.1.2 Thermische Abhängigkeit des Li-Diffusionskoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit des Li-Diffusionskoeffizienten wird für Elektrodenmaterialien in der Regel durch den arrheniusartigen Zusammenhang für zwischengittervermittelte Diffusionsprozesse (nach Frenkel) gegeben^{111(pp127-130)}. Abbildung 52 skizziert den Verlauf des Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur für einen delithiierten Graphitanodenkomposit (gepunktete Linie)⁹⁸ und eine α - LiMnO_2 -Schichtkathode (durchgehende Linie)¹¹². Demnach nimmt der Wert für \tilde{D}_{Li} von 40 bis -40 °C für beide Elektroden um fast zwei Größenordnungen ab. Zudem wird deutlich, dass der einfache exponentielle Zusammenhang nicht immer ausreicht, die thermische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu beschreiben (Abweichung für Graphitanode). Da derzeitige Literaturstudien die thermische

Abhängigkeit des Transports von Li in den Elektrodenmaterialien bei niedrigen Temperaturen ($T < 20\text{ °C}$) nur selten erfassen, wird im Folgenden die thermische Abhängigkeit vernachlässigt und \tilde{D}_{Li} ausschließlich bei Raumtemperatur betrachtet.

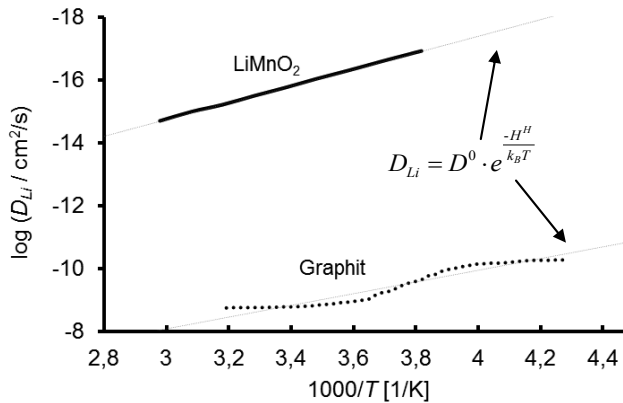


Abbildung 52: Temperaturabhängigkeit des Li-Diffusionskoeffizienten für ein delithiierten Graphitanodenkomposit⁹⁸ und eine α -LiMnO₂-Schichtkathode¹¹².

4.2.1.3 Lithiumdiffusionskoeffizient von Kathodenmaterialien

In Abbildung 53 ist eine Übersicht der Li-Diffusionskoeffizienten verschiedener Kathodenmaterialien bei Raumtemperatur bei einem Ladungszustand von 0 % skizziert. Es sind dabei Minimal- (dunkelgrauer Balken) und Maximalwerte (hellgrauer Balken) sowie Mittelwerte (schwarzer Balken) verschiedener Studien gezeigt. Die Mittelwerte werden dabei aus den Ergebnissen für \tilde{D}_{Li} aus mindestens zwei Studien gebildet, deren Parameter im Anhang aufgelistet sind (siehe Tabelle 51).

Die Kathodenmaterialien können in vier Gruppen unterteilt werden (siehe Abbildung 54), die sich hinsichtlich der Li-Transportwege und der Diffusivitäten in den Kristallstrukturen unterscheiden:

- Schichtverbindungen weisen im Mittel die höchsten Werte für \tilde{D}_{Li} auf ($\tilde{D}_{Li} \approx 10^{-8}$ - 10^{-9} cm²/s). Der Li⁺-Transport erfolgt zweidimensional zwischen den Metalloxydebenen, die in Schichtstrukturen angeordnet sind. Typische Beispiele sind LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ sowie die abgeleiteten Mischoxide LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ und LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂.
- In den Spinellverbindungen (z.B. LiMn₂O₄ und LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₂) erfolgt der Li⁺-Transport in allen drei Dimensionen des Kristallgitters. Dieser Verbindungstyp weist im Mittel leicht geringere Diffusivitäten für Lithium als die Schichtverbindungen auf ($\tilde{D}_{Li} \approx 10^{-9}$ - 10^{-10} cm²/s).
- Unter den Interkalationskathodenmaterialien weisen Polyanionverbindungen, die oft auch als Olivine bezeichnet werden, die niedrigsten Werte für \tilde{D}_{Li} auf ($\tilde{D}_{Li} \approx 10^{-8}$ - 10^{-14} cm²/s). Der Ladungstransport erfolgt in diesen Verbindungen eindimensional entlang von Kanälen in den Kristallstrukturen. Neben der Li-Ionenleitfähigkeit wird die elektronische Leitfähigkeit oft als limitierend für den Ladungstransport angesehen. Der typische Vertreter ist das LiFePO₄.
- Konversionskathoden, zu deren wichtigsten Vertretern Li₂S und Li₂O oder Li₂O₂ gehören, weisen im Mittel die geringsten Li-Diffusionskoeffizienten auf ($\tilde{D}_{Li} \approx 10^{-15}$ cm²/s). Diese verfügen im Allgemeinen sowohl über geringe ionische als auch elektronische Leitfähigkeiten.

Demnach können derzeitige Kathodenmaterialien bezüglich ihrer Diffusionskoeffizienten in die Reihenfolge Schichtverbindungen > Spinellverbindungen > Polyanionverbindungen >

Konversionsverbindungen eingeteilt werden. Bei einer Analyse der Leistungsdichte von kommerziellen LiBs kann diese Einteilung nur teilweise verifiziert werden.

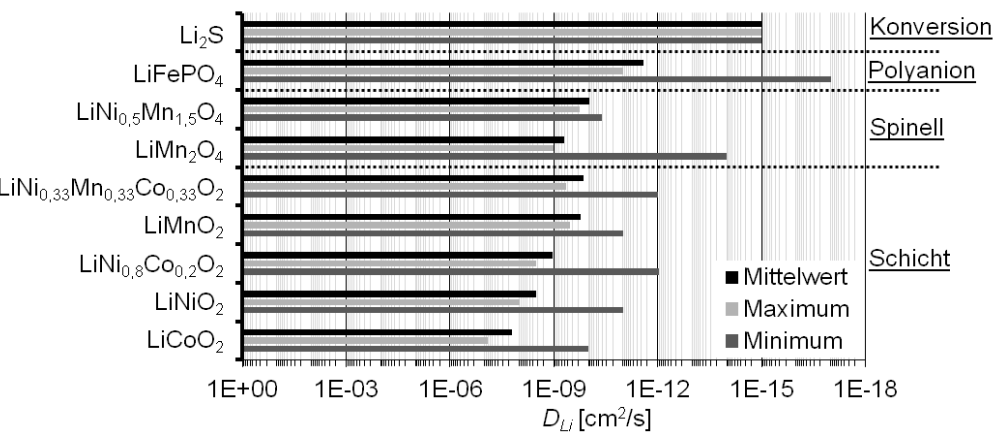


Abbildung 53: Aufstellung von gekoppelten Lithium-Diffusionskoeffizienten verschiedener Kathodenmaterialien bei Raumtemperatur, bei einem SoC von 0 %.

Die Abweichungen zwischen postulierten Leistungsdichten aus den Diffusionskoeffizienten und den tatsächlichen Werten beruhen darauf, dass neben dem Diffusionskoeffizienten auch die Diffusionslänge, also der Partikeldurchmesser und die Dicke des Elektrodenkomposits, eine wichtige Rolle für die Geschwindigkeit der Ein- und Auslagerung von Li spielt. Dies führt dazu, dass LiBs mit nanodimensionierten Materialien mit niedrigem \tilde{D}_{Li} ($LiFePO_4$) vergleichbare Leistungsdichten zeigen wie Zellen mit mikrodimensionierten Materialien mit hohem \tilde{D}_{Li} ($LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$). Wie im Kapitel 4.3 dargelegt, ist die Möglichkeit der Nanodimensionierung mit der Potentiallage der Elektrode im Vergleich zum Stabilitätsfenster des Elektrolyten verknüpft.

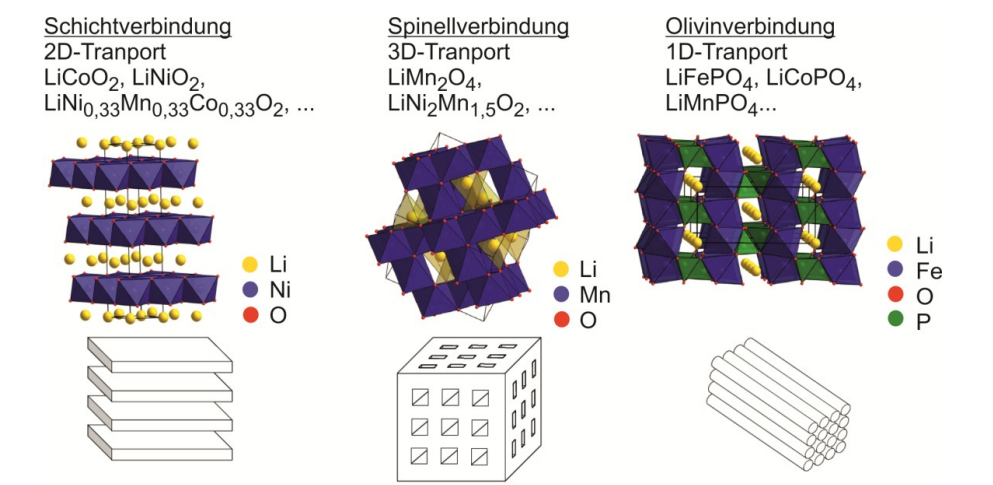


Abbildung 54: Übersicht von Transportwegen in Interkalationskathodenmaterialien auf Grundlage von¹¹³.

Wie in im Anhang (Tabelle 47) aufgelistet, weisen $LiFePO_4$ basierte LiBs höhere Leistungs-
dichten ($P_{m-Peak}(A123, APR18650) = 2.538 \text{ W/kg}$; $P_{m-Peak}(A123, AMP20) = 2.400 \text{ W/kg}$) als
Zellen auf Basis von Schichtverbindungen mit vergleichbaren Anoden auf, wie $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$

(P_{m-Peak} (Gaia, HP602030) = 2.080 W/kg) oder $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (P_{m-Peak} (Akasol, Nano-NMC /C₆) = 1.748 W/kg). Auch LiBs auf Basis von Spinellverbindungen haben Peakleistungsdichten in derselben Größenordnung wie die von Schichtsystemen¹¹⁴. Einzig konversionskathodenbasierte Systeme wie etwa Lithiumschwefelbatterien stimmen mit dem Trend der Diffusionskoeffizienten überein und weisen derzeit klar niedrigere Peakleistungswerte als die für interkalationsbasierte Systeme auf ($P_{m-Peak} \approx 750 \text{ W/kg}$)¹¹⁵.

Dementsprechend erfolgt die Bewertung der Leistungsdichte nicht lediglich auf Grundlage des Wertes für den Diffusionskoeffizienten, sondern auf einer Kombination des Maximalpartikeldurchmessers für eine Peakbelastung und der Potentiallage der Elektrode im Vergleich zum Stabilitätsfenster eines Standardelektrolyten (Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆, 1/1/1M).

4.2.1.4 Lithiumdiffusionskoeffizient von Anodenmaterialien

Eine Aufstellung von Li-Diffusionskoeffizienten einiger Anodenmaterialien ist in Abbildung 55 gezeigt. Im Mittel sind die Werte höher als die der Kathodenmaterialien. Allgemein können sie entsprechend der unterschiedlichen Transporteigenschaften wie folgt unterteilt werden:

- Kohlenstoffbasierte Materialien weisen die besten Lithiumtransporteigenschaften unter den Anodenmaterialien auf und zeigen untereinander große Abweichungen bezüglich der Diffusionskoeffizienten ($\bar{D}_{Li} \approx 10^{-6}$ - $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Werte nehmen in der folgenden Reihenfolge ab: natürlicher Graphit > graphitisierte Mesophasen Kohlenstoffmikrokugeln (engl.: meso carbon micro beads, MCMB) > Carbonfasern > flockenförmiger Graphit > hochorientierter Pyrokohlenstoff (engl.: highly ordered pyrolytic graphite, HOPG).
- Die Transportprozesse der konversionsbasierten Anodenmaterialien Si und Sn basieren beide auf einer Legierungsbildung mit Li, das heißt Transport und Reaktion erfolgen simultan. Sie weisen niedrigere effektive Li-Diffusionskoeffizienten auf als kohlenstoffbasierte Materialien ($\bar{D}_{Li} \approx 10^{-8}$ - $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$).
- Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ist der bekannteste Vertreter der metalloxidbasierten Interkalationsanodenmaterialien. Vor allem durch die im Vergleich zu anderen Elektroden geringe elektronische Leitfähigkeit weist das Material den geringsten mittleren Diffusionskoeffizienten der Anodenmaterialien auf ($\bar{D}_{Li} \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)¹¹⁶.

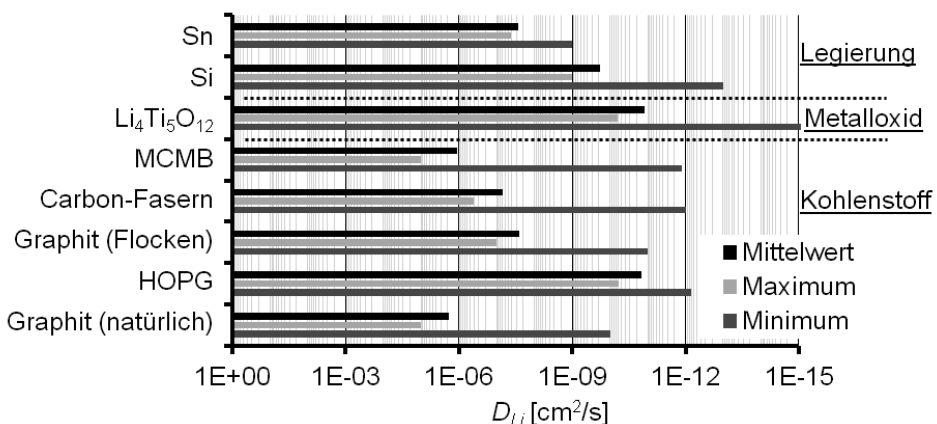


Abbildung 55: Aufstellung von Lithiumdiffusionskoeffizienten verschiedener Anodenmaterialien bei Raumtemperatur und bei einem SoC von 0 %.

Die Interkalation in kohlenstoffbasierten Anoden beruht grundlegend auf vergleichbaren Li-Transportprozessen (siehe Kapitel 5.2.1)^{117(pp280-282)}. Die großen Abweichungen zwischen den verschiedenen Materialien lassen sich unter anderem durch die unterschiedlichen Oberflächen-zu-Volumenverhältnisse, die abweichenden Anteile von basalen und prismatischen Oberflächen sowie die ungleiche Ordnung der Kristallsysteme erklären. In kommerziellen LiBs werden, vor allem auch aufgrund der unterschiedlichen Materialkosten, hauptsächlich natürliche Graphite, MCMC-Materialien sowie flockenförmige Graphite eingesetzt.

Lithiumtitanat liegt, wie ausführlicher in Kapitel 5.2 dargelegt, als Defekt-Spinellnetzwerk vor und weist dementsprechend vergleichbare Werte für \bar{D}_{Li} wie die Kathodenspinellverbindungen auf ($\bar{D}_{Li}(\text{LiMn}_2\text{O}_4) \approx 10^{-9}\text{-}10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Vergleichbar mit LiFePO_4 basierten Systemen können hohe Leistungsdichten in realen LiBs auf Basis von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durch Nanodimensionierung der Partikel erreicht werden. So konnten beispielsweise Naoi et al. hybride Superkondensatoren mit einer Interkalationsanode auf Basis von nano-dimensionierten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Partikeln fertigen, die volumetrische Leistungsdichten von bis zu 6 kW/l erreichen¹¹⁸.

4.2.1.5 Lithiumkonzentrationsgradient auf Partikelebene

Der Transport von Li in der Zelle ist vor allem limitiert durch die Diffusionsprozesse in den Aktivmaterialpartikeln (siehe Abbildung 50). Die Größe der Li-Diffusionskoeffizienten der Materialien in Verbindung mit der Diffusionslänge bestimmt dabei über die Geschwindigkeit, mit der Lithium während des Entladungs- und Ladungsvorgangs aus beziehungsweise eingelagert werden kann. Beim Anlegen eines Strompulses ergibt sich dementsprechend ein Lithium-konzentrationsgradient (Δc_{Li}) entlang des Aktivmaterialpartikelradius. Dieser ist in Abbildung 56 für einen Partikel mit einem Radius von $R = 5 \mu\text{m}$ vor (links) und nach (rechts) einem Ladepuls der Dauer $t1$ in Abhängigkeit von dem Wegintervall r im Partikel veranschaulicht.

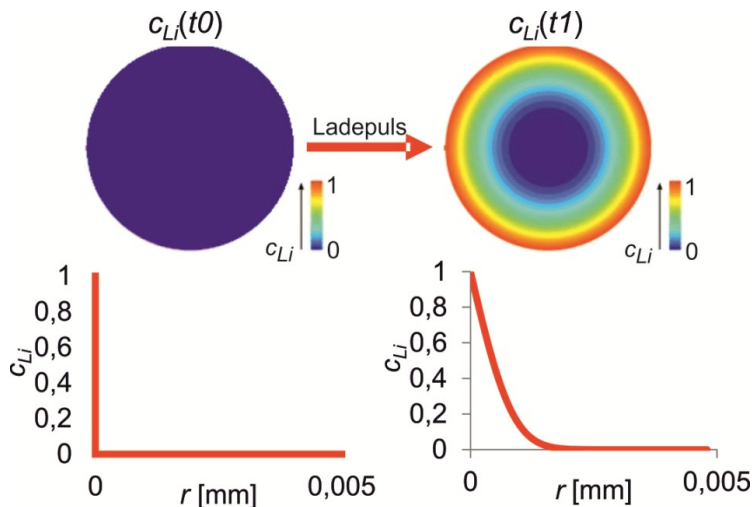


Abbildung 56: Lithiumkonzentrationsgradient (c_{Li}) in Abhängigkeit von der Zeit (t) und dem Partikelradius vor (links) und nach (rechts) einem Ladepuls der Dauer $t1$.

Die Konzentration von Lithium c_{Li} zum Zeitpunkt t an der Position r kann nach dem 1. und 2. Fickschen Gesetz gemäß Gl. 46 aus dem Gradienten der Lithiumkonzentration nach dem Wegintervall zum Zeitpunkt t berechnet werden^{111(pp127-130)}. Dieser ergibt sich in Abhängigkeit von dem Li-Diffusionskoeffizienten D_{Li} und dem Konzentrationsgradienten $\partial c_{Li}/\partial r$.

$$\frac{\partial c_{Li}(r,t)}{\partial t} = D_{Li} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{Li}(r,t)}{\partial r} \right) = D_{Li} \left(\frac{\partial^2 c_{Li}(r,t)}{\partial^2 r} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{Li}(r,t)}{\partial r} \right) \quad \text{Gl. 46}$$

$c_{Li}(r,t)$: Konzentration zum Zeitpunkt t an der Position r ; D_{Li} : Li-Diffusionskoeffizient;
 r : Wegintervall im Partikel.

Da die Aktivmaterialien in den Studien zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in der Regel polykristallin vorliegen, wird im Folgenden für alle Materialien der eindimensionale Transport betrachtet und mit den Mittelwerten der Diffusionskoeffizienten aus der Literaturstudie gearbeitet. Es wird weiterhin von einer Punktquelle für Li ausgegangen und angenommen, dass der Li-Transport lediglich durch die Diffusion im Aktivmaterial limitiert wird und somit die Konzentration $c_{Li,0}$ außerhalb des Partikels konstant und gleich 1 für den Fall der Ladung des Partikels ist (für die Entladung wäre $c_{Li,0} = \text{konst.} = 0$). Sofern die Lithiumkonzentration im Partikelinneren signifikant von 0 abweicht, ist mit großen Fehlern des Modells zu rechnen^{111(pp127-130)}. Gl. 46 kann gemäß dieser Vereinfachungen in guter Näherung in den Ausdruck in Gl. 47 überführt werden (siehe Kapitel 8.2.2.2 „Diffusion in das Innere einer Kugel“). Dabei ist der Symmetriefaktor für den eindimensionalen Transport konstant $\text{sym} = 2$. Die Lösung für den Konzentrationsgradienten erfolgt numerisch auf Basis eines Tabellenkalkulationsprogramms.

$$c_{Li}(r,t) = \left(\frac{\partial c_{Li}}{\partial r} \right)_t = - \frac{c_{Li,0}}{\sqrt{\text{sym} \cdot \pi D_{Li} \cdot t}} e^{\frac{r^2}{\text{sym} \cdot D_{Li} \cdot t}} \quad \text{Gl. 47}$$

$c_{Li}(r,t)$: Konzentration zum Zeitpunkt t an der Position r ; $c_{Li,0}$: Konzentration zum Zeitpunkt t_0 ;
 sym : Symmetriefaktor; D_{Li} : Li-Diffusionskoeffizient; r : Wegintervall im Partikel.

Abbildung 57 skizziert den Lithiumgehalt (x_{Li}) eines Carbonfaserpartikels mit einem Durchmesser von $5,5 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von dem Wegintervall für unterschiedliche Ladepulsdauern. Für Kohlenstoffanoden ist $r_{Li} = c_{Li}$, da genau ein Li-Kation pro C_6 -äquivalent reversibel zyklisiert werden kann. Es wird deutlich, dass der Lithiumgehalt durch die Fehlerfunktion (erfc) beschrieben wird. Für die betrachtete Anode tritt bereits nach kurzer Ladepulsdauer (1 s) eine signifikante Erhöhung des Lithiumgehalts im Partikelinneren auf ($x_{Li}(2,75 \mu\text{m}, 1\text{s}) \approx 0,3$).

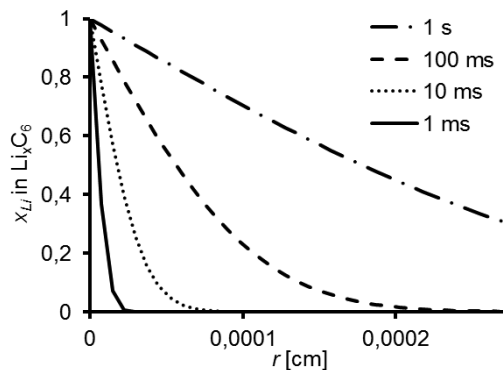


Abbildung 57: Abhängigkeit des Lithiumgehalts x_{Li} eines 1D-Anodenpartikels aus Carbonfasern ($\tilde{D}_{Li} = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) vom Wegintervall r bei unterschiedlicher Ladepulsdauer bei einem Partikeldurchmesser von $5,5 \mu\text{m}$.

Durch Summenbildung der Lithiumkonzentration über dem Wegintervall erhält man direkt die prozentuale Ladungsmenge ΔSoC , die während des Ladungspulses eingelagert wird (Gl. 48).

$$\Delta \text{SoC} = \sum_{i=0}^r c_{Li}(x_i)_t, [\Delta \text{SoC}] = \%$$

Gl. 48

$c_{Li}(x_i)$: Lithiumkonzentration an der Position x_i bei konstanter Zeit t , r : Partikelradius.

Abbildung 58 veranschaulicht die Ladungsmenge in Abhängigkeit von der Ladungspulsdauer für verschiedene Materialien. Wie zu erwarten, benötigen die Kathodenmaterialien mit geringen Diffusionskoeffizienten (LiFePO_4 und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) bei gegebenem Partikeldurchmesser von $5,5 \mu\text{m}$ wesentlich längere Ladezeiten als die Kathodenschichtverbindungen (LiCoO_2) oder kohlenstoffbasierte Anoden (Carbonfasern), um einen vergleichbaren Ladungsumsatz zu erreichen. Wie anhand der Ladecharakteristiken für kleiner dimensionierte LiFePO_4 - und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Partikel (graue Linien) deutlich wird, führt eine Reduktion der Partikelgröße bereits um eine Größenordnung (von $5,5$ auf $0,55 \mu\text{m}$) zu einer signifikanten Erhöhung der durchgesetzten Ladungsmenge.

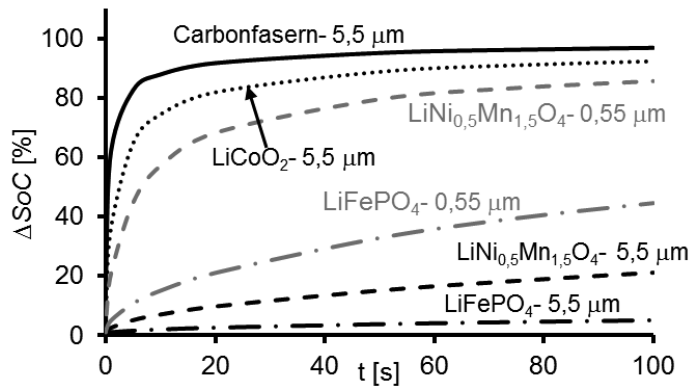


Abbildung 58: Abhängigkeit der Ladungsmenge ΔSoC , die während eines Ladungspulses eingelagert wird, in Abhängigkeit von der Ladepulsdauer für unterschiedliche Materialien.

4.2.1.5.1 Ableitung applikationsspezifischer Partikeldurchmesser für Aktivmaterialien

Um die verschiedenen Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Leistungsdichte zu bewerten, werden auf Grundlage des Kapitels 4.2.1.5 applikationsspezifische Partikelradien ermittelt.

Die Parameter der maximalen Peakbelastungsphasen unterscheiden sich für die Anwendungen in elektrischen- (EV) und hybridelektrischen Kraftfahrzeugen (HEV) und im stationären Bereich merklich. Tabelle 13 veranschaulicht die applikationsspezifischen maximal auftretenden C-Raten, Pulsdauer sowie die maximalen Ladungsdurchsätze. Ein Entladungspuls kann analog einem Ladungspuls mit dem im Kapitel 4.2.1.5 entwickelten Modell simuliert werden.

Abbildung 59 veranschaulicht die von den Partikelradien abhängigen Ladungsdurchsätze unterschiedlicher Anoden- und Kathodenmaterialien für die drei Applikationen. Es wird deutlich, dass die maximalen Partikeldurchmesser, deren Betrag in Abbildung 59-d) aufgestellt ist, in HEVs (Abbildung 59-a)) geringer ausfällt als in EVs (Abbildung 59-b)) und in stationären Applikationen (Abbildung 59-c)). Dies stimmt mit den für die Anwendungen unterschiedlichen Anforderungen an die Leistungsdichte überein, die in der Folge: HEV ($P_{m\text{-Entladung}} = 2.400 \text{ W/kg}$) > EV ($P_{m\text{-Entladung}} = 1.190 \text{ W/kg}$) > Stationär ($P_{m\text{-Entladung}} = 500 \text{ W/kg}$) abnehmen.

Tabelle 13: Angenommene Parameter der Peakbelastungsphasen für die Anwendungen von LiBs in hybridelektrischen Kraftfahrzeugen (HEV), Elektroautos (EV) und stationären Anwendungen

Applikation	maximale C_{Rate} [h^{-1}]	Pulsdauer [s]	ΔSoC [%]
HEV	10	36	10
EV	5	108	15
Stationär	3	180	15

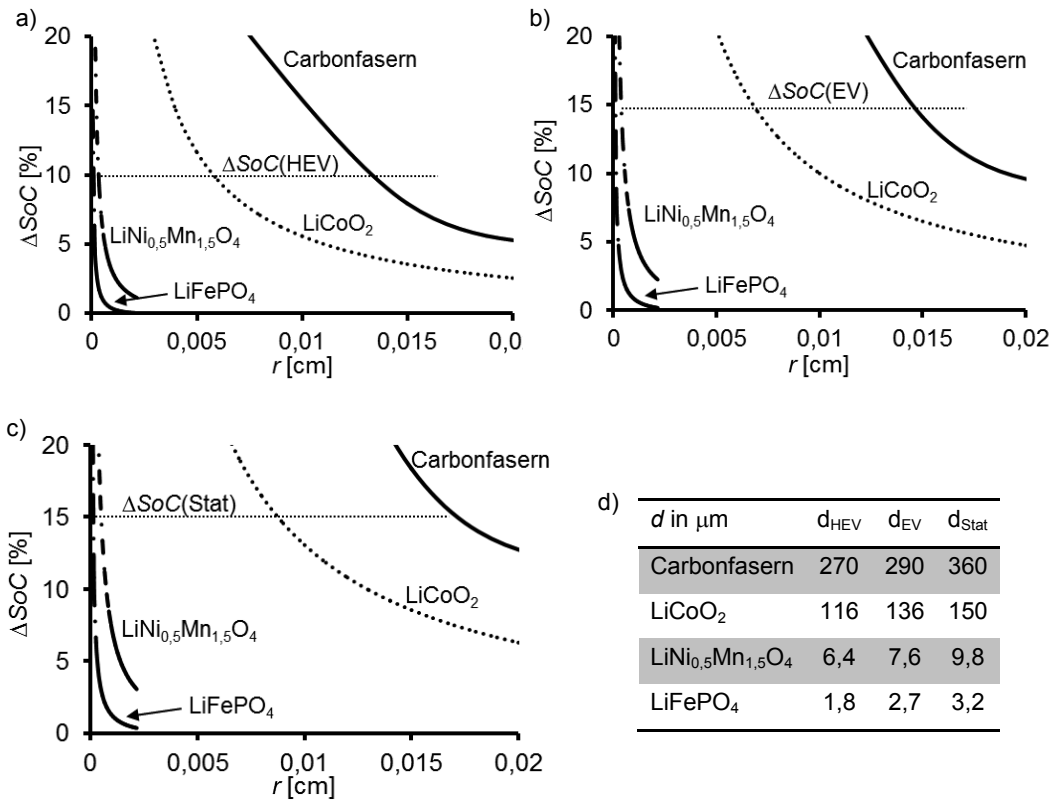


Abbildung 59: Ladungsdurchsatz (ΔSoC) in Abhängigkeit von dem Partikelradius verschiedener Elektrodenmaterialien für eine Pulsbelastung: a) in einem hybridelektrischen Fahrzeug (HEV), b) in einem Elektroauto (EV) und c) in stationären Anwendungen. d) Aufstellung der maximalen applikationsspezifischen Partikeldurchmesser verschiedener Elektrodenmaterialien.

Der Betrag des Diffusionskoeffizienten hat wesentlich größere Auswirkungen auf den Partikelradius als die Art der Applikation. So weist Lithiumeisenphosphat einen um zwei Dekaden niedrigeren Partikeldurchmesser ($d_{HEV}(LiFePO_4) = 1,8 \mu m$) auf als Lithiumcobaltat ($d_{HEV}(LiCoO_2) = 116 \mu m$). Die jeweiligen Diffusionskoeffizienten weichen um vier Größenordnungen ab ($\bar{D}_{Li}(LiCoO_2) \approx 10^{-8} cm^2/s$ vs $\bar{D}_{Li}(LiFePO_4) = 10^{-12} cm^2/s$). Dieser Zusammenhang folgt ebenfalls aus der Lösung der Differentialgleichung für die „Diffusion in das Innere einer Kugel“ im Anhang (siehe Kapitel 8.2.2.2) und stimmt mit der Funktion für das mittlere Verschiebungsquadrat überein (Gl. 49).

$$\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt$$

Gl. 49

$\langle x(t)^2 \rangle$: mittleres Verschiebungsquadrat.

Aus diesem Grund wird im Folgenden der Partikeldurchmesser für HEVs zur Bewertung der Leistungsdichte herangezogen. Ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und maximalem Partikeldurchmesser für HEVs ist in Abbildung 60 skizziert. Demnach kann der gekoppelte Koeffizient als Polynom 2. Grades aus dem Radius gebildet werden.

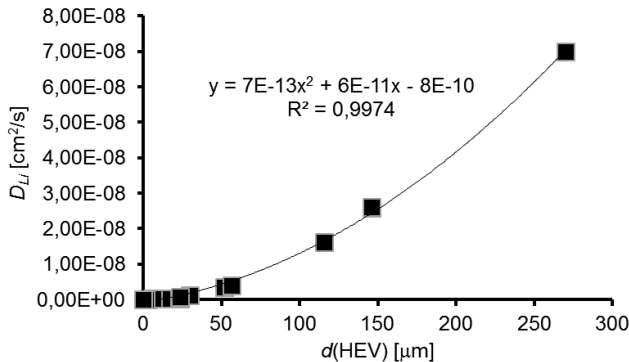


Abbildung 60: Lithiumdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von dem maximalen Partikeldurchmesser für HEVs.

4.2.1.6 Bewertung der Leistungsdichte

Tabelle 14 gibt eine Übersicht der Ergebnisse aus der Literaturanalyse zum Li-Diffusionskoeffizienten und den maximalen applikationsspezifischen Partikeldurchmessern gemeinsam mit der Nennspannung der Elektroden. Der Li-Diffusionskoeffizient allein ist kein Maß dafür, ob eine Elektrode in realen LiBs eine hohe oder niedrige Leistungsdichte aufweist (siehe auch Kapitel 4.2.1.3). Erst eine Abschätzung des notwendigen Partikeldurchmessers für die Anwendung in HEVs im Zusammenhang mit der Stabilität der Elektrode im vorliegenden Elektrolyten ist ein Kriterium für die Bewertung der Leistungsdichte.

Zur Bewertung der Stabilität der Elektrode im Elektrolyten wird das elektrochemische Stabilitätsfenster des derzeit am häufigsten eingesetzten Elektrolyten, bestehend aus Ethylencarbonat und Diethylcarbonat im Mischungsverhältnis 1:1 und Lithiumhexafluorophosphat mit einer Konzentration von 1 mol/l herangezogen (Ethylencarbonat/Diethylcarbonat/ LiPF₆: 1/1/1M). Dieser weist ein elektrochemisches Stabilitätsfenster auf, das stark abhängig vom eingesetzten Elektrodenmaterial ist (siehe auch Kapitel 5.4)¹¹⁹. Zur Bewertung werden Zersetzungsspannungen von 0,4 V¹²⁰ im kathodischen und 3,6 V¹¹⁹ im anodischen Bereich angenommen. Die Differenz zwischen Nennspannung der Elektrode und der jeweiligen Zersetzungsspannung des Elektrolyten ΔU ist in Tabelle 14 mit aufgeführt.

Sie ist ein Indikator dafür, in welchem Maße Degradationsreaktionen zwischen Elektrolyt und Elektrode auftreten. Inwieweit eine sich bildende Schicht (SEI) die weitere Degradation verhindert, kann hingegen nicht aus dem Betrag von ΔU geschlossen werden. Sofern sich die Nennspannung der Elektrode innerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten befindet, ist eine Verringerung der Partikelgröße unproblematisch.

Aufbauend auf der Kennzahl für den minimalen Partikeldurchmesser bei der Anwendung im HEV (d_{HEV}) wird ein Faktor für die Bewertung der Leistungsdichte $BW(d_{HEV})$ von Elektrodenmaterialien gebildet. Ein weiterer Bewertungsfaktor ist die Differenz zwischen der Elektrodennennspannung und dem Stabilitätsfenster des Elektrolyten $BW(\Delta U)$. Der

Bewertungsfaktor für die Partikelgröße $BW(d_{HEV})$ reicht dabei für Anoden vom Radius für Carbonfasern $d_{HEV}(\text{Carbonfasern}) = 270 \mu\text{m}$ ($BW(d_{HEV}) = 10$) bis zum Radius für Lithiumtitanat $d_{HEV}(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 9,9 \mu\text{m}$ ($BW(d_{HEV}) = 1$). Für Kathoden wird eine Skala ausgehend vom Radius für Lithiumcobaltat $d_{HEV}(\text{LiCoO}_2) = 116 \mu\text{m}$ ($BW(d_{HEV}) = 10$) bis zum Radius für Lithiumeisenphosphat $d_{HEV}(\text{LiFePO}_4) = 1,8 \mu\text{m}$ ($BW(d_{HEV}) = 1$) gewählt.

Der Faktor für die Bewertung des Stabilitätsfensters erstreckt sich für Anoden von Lithium $\Delta U(\text{Li}) = 0,4 \text{ V}$ ($BW(\Delta U) = 1$) bis zu einer Differenz von 0 V ($BW(\Delta U) = 10$). Im Falle der Bewertung des Stabilitätsfensters für Kathoden wird eine Skala von $\Delta U(\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4) = 0,68 \text{ V}$ ($BW(\Delta U) = 1$) für Nickelmanganspinellkathoden bis zur einer Differenz von 0 V ($BW(\Delta U) = 10$) verwendet.

Neben den Leitfähigkeitseigenschaften wird das Potential der Aktivelektrodenmaterialien berücksichtigt. Dieses ist nach Gl. 17 direkt proportional zur Leistungsdichte der Zellen und ist außerdem ein Maß für die benötigte Anzahl der Zellen, um eine definierte Systemspannung zu generieren. Die Bewertungsskala für $BW(U)$ für Anodenmaterialien reicht von $BW(U) = 10$, für das Normalpotential von elementarem Lithium (0 V) bis $BW(U) = 1$, für die Nennspannung von Lithiumtitanatanoden ($1,58 \text{ V}$). Für Kathodenmaterialien wird eine entsprechende Einteilung von $BW(U) = 1$ für die Nennspannung von Schwefelkathoden ($2,14 \text{ V}$) bis $BW(U) = 10$ für die Nennspannung des Lithiumnickelmanganspinells $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ($4,69 \text{ V}$) gewählt.

Tabelle 14: Übersicht der Kenndaten zur Leistungsdichte verschiedener Elektrodenmaterialien

Material	$MW(\tilde{D}_{Li})$ [cm ² /s]	d_{HEV} [μm]	U [V]	ΔU^a [V]
Carbonfasern	$7,0 \cdot 10^{-8}$	270	0,13	0,27
natürlicher Graphit	$1,8 \cdot 10^{-6}$	2.200	0,13	0,27
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	9,9	1,58	-1,18
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	6,4	4,68	1,08
LiCoO_2	$1,6 \cdot 10^{-8}$	116	3,98	0,38
LiFePO_4	$2,5 \cdot 10^{-12}$	1,8	3,48	-0,12
Li_2S	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,03	2,14	-1,46

[a]: Differenz zwischen Nennspannung und elektrochemischem Stabilitätsfenster des Elektrolyten ($0,4 - 4,0 \text{ V}$).

4.2.1.6.1 Bewertung von Kathodenmaterialien

Die Bewertung ausgewählter Kathodenmaterialien bezüglich ihrer Leistungsdichte ist in Abbildung 61 skizziert. Die Bewertungsfaktoren für die Partikelradien nehmen, genau wie die Diffusionskoeffizienten, in der Reihenfolge Schichtverbindungen > Spinellverbindungen > Polyanionverbindungen > Konversionsverbindungen ab.

Schichtverbindungen weisen dabei durchweg vielversprechende Bewertungsfaktoren auf. Die maximalen Partikeldurchmesser nehmen in der Reihenfolge $\text{LiCoO}_2 > \text{LiNiO}_2 > \text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2 > \text{LiMnO}_2 > \text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ ab. Dieser Trend ist weitgehend gegenläufig für die anodische Stabilität des Elektrolyten gegenüber dem Elektrodenpotential: $\text{LiMnO}_2 > \text{LiNiO}_2 > \text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2 > \text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2 > \text{LiCoO}_2$. Dies führt dazu, dass die niedrigeren Diffusionskoeffizienten für LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ oder $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ durch verringerte Partikeldurchmesser ausgeglichen werden können. $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ weist die niedrigsten Leistungsbewertungsfaktoren unter den Schichtverbindungen auf.

Dem LiMn_2O_4 -Spinnell wird vor allem aufgrund der ausreichenden Stabilität des Elektrolyten ($\text{BW}(\Delta U(\text{LiMn}_2\text{O}_4)) = 10$) ein höheres Leistungspotential als für $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ zugeordnet. Demgegenüber werden dem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinnell aufgrund des relativ niedrigen Diffusionskoeffizienten und der geringen Stabilität des Elektrolyten keine hohen Leistungsdichten bescheinigt. Eine Reduktion des Partikeldurchmessers würde zu vermehrten Nebenreaktionen führen. Einzig der hohe Wert der Nennspannung von $\text{BW}(U, \text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4) = 10$ spricht für ein hohes Potential in der Leistungsdichte.

Demgegenüber kann der niedrige Bewertungsfaktor des Partikelradius für LiFePO_4 ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}(\text{LiFePO}_4)) = 1$) gut durch kleiner dimensionierte Partikel abgefangen werden. Dies wird beispielsweise durch Untersuchungen an nanodimensionierten Partikeln von Gaberscek et al. bestätigt¹²¹. LiCoPO_4 hat ähnliche Probleme wie $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bezüglich der Stabilität im Elektrolyten ($\text{BW}(\Delta U, \text{LiCoPO}_4) = 1$). Da das Material jedoch einen höheren Diffusionskoeffizienten aufweist, sollten höhere Leistungsdichten als für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ erreichbar sein.

Das Potential von Schwefelbatterien bezüglich der Leistungsdichte kann mittels der quantitativen Kennwerte als vielversprechend eingestuft werden. Die Kathoden weisen eine hohe Stabilität im Elektrolyten auf, womit die notwendige Verringerung des Partikelradius realisiert werden könnte ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}(\text{Li}_2\text{S})) = 1$). Es ist allerdings fraglich, ob die Leitfähigkeitseigenschaften der verschiedenen Li_xS -Spezies ausreichen, um hohe Leistungsdichten zu generieren. Diese werden vielfach als Herausforderungen für Schwefelbatterien diskutiert⁸⁵.

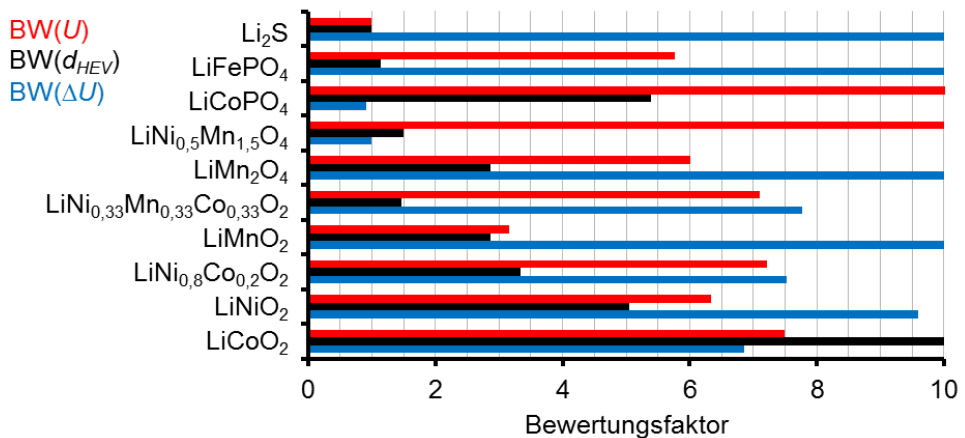


Abbildung 61: Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte für ausgewählte Kathodenmaterialien. Roter Balken: Bewertungsfaktor für die Nennspannung der Verbindung; schwarzer Balken: Bewertungsfaktor für den maximalen Partikelradius der Verbindung für den Einsatz im HEV; blauer Balken: Bewertungsfaktor für die Stabilität des Elektrolyten bei der Nennspannung der Elektrode.

4.2.1.6.2 Bewertung von Anodenmaterialien

Die Leistungsbewertungsfaktoren für ausgewählte Anodenmaterialien ergeben sich entsprechend der Aufstellung in Abbildung 62. Es wird deutlich, dass für die meisten kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien der Einsatz von relativ zu anderen Elektrodenmaterialien großen Partikeln ausreicht, um hohe Leistungsdichten zu erreichen. Dies steht im Einklang zu ihren hohen Li-Diffusionskoeffizienten. Lediglich für Highly Ordered Pyrolytic Graphitanoden (HOPG) wird der Einsatz von kleinen Partikeln notwendig ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}(\text{HOPG})) = 1$). Dies ist problematisch, da, genau wie für die anderen Kohlenstoffanoden das Stabilitätsfenster des Elektrolyten überschritten wird ($\text{BW}(\Delta U(\text{HOPG})) = 4$). Dieses Ergebnis stimmt mit Beobachtungen in realen LiBs überein. Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten, welche die Bildung der Solid Electrolyte Interface (SEI) nach sich ziehen, führen dazu, dass

Partikel mit Dimensionen um die 10-20 μm eingesetzt werden¹²². Dies ist verglichen zu Partikeldurchmessern anderer Materialien sehr groß ($\sim 1 \mu\text{m}$). Die Abweichung zu den berechneten Durchmessern d_{HEV} (Kohlenstoff-anoden) $\approx 150\text{-}2.200 \mu\text{m}$ kommen unter anderem aufgrund der Vernachlässigung der Zunahme des Diffusionskoeffizienten durch Alterung sowie der Näherung einer idealisierten eindimensionalen Diffusion ohne Wechselwirkung oder einer Veränderung von \tilde{D}_{Li} während der Interkalation zustande.

Für Lithiumtitanatanoden führt der niedrige Diffusionskoeffizient zu einer schlechten Bewertung hinsichtlich des Partikelradius $\text{BW}(d_{\text{HEV}}(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})) = 1$. Dies wird durch die hohe Stabilität im Elektrolyten ausgeglichen $\text{BW}(\Delta U(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})) = 10$. Daraus folgt, dass mittels der Verringerung des Partikelradius hohe Leistungsdichten erreicht werden können. Dies steht im Einklang zu Ergebnissen von Li et al., die durch Darstellung von nanodimensionierten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Partikeln extrem hohe Leistungsdichten erreichen konnten¹²³.

Unter den Konversionsmaterialien Zinn und Silizium ist Sn aufgrund von mittleren Bewertungsfaktoren für den Partikelradius und die Stabilität gut geeignet, hohe Leistungsdichten in LiBs zu erreichen. Siliziumpartikel müssen aufgrund des geringen \tilde{D}_{Li} relativ zu Graphit basierten Anoden klein dimensioniert werden ($d_{\text{HEV}}(\text{Si}) = 12,3 \mu\text{m}$). Dies führt zu Problemen in Verbindung mit der Stabilität des Elektrolyten ($\text{BW}(\Delta U(\text{Si})) = 5,5$). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit aktuellen Literaturstudien, welche die Problematik von verstärkten Nebenreaktionen nano-dimensionierter Si-Partikel mit dem Elektrolyten beschreiben¹²⁴⁻¹²⁶.

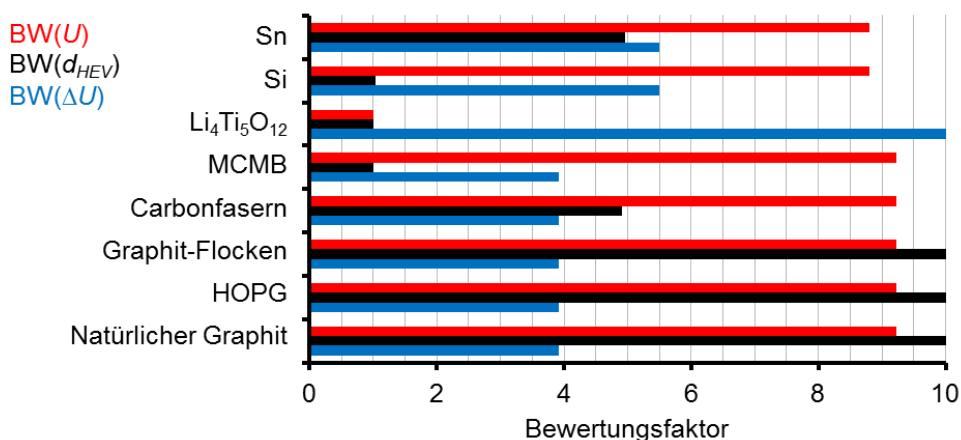


Abbildung 62: Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte für ausgewählte Anodenmaterialien. Roter Balken: Bewertungsfaktor für die Nennspannung der Verbindung; schwarzer Balken: Bewertungsfaktor für den maximalen Partikelradius der Verbindung für den Einsatz im HEV; blauer Balken: Bewertungsfaktor für die Stabilität des Elektrolyten bei der Nennspannung der Elektrode. HOPG: Highly Ordered Pyrolytic Graphitanoden.

4.2.2 Elektrolyte

Die Elektrolyte in Lithiumionenbatterien stellen rein ionische Leiter dar, deren Transporteigenschaften mit der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} skaliert¹¹⁹. Wie ausführlicher im Kapitel 5.4 beschrieben, können Elektrolyte in Flüssigelektrolyte, Polymerelektrolyte und Festelektrolyte unterteilt werden. Flüssigelektrolyte teilen sich in konventionelle organische Lösungsmittel, ionische Flüssigkeiten (IL) oder Mischungen der beiden Spezies auf. Sie enthalten grundlegend ein Lithiumleitsalz. Polymerelektrolyte bestehen entweder nur aus einem Polymer und einem Lithiumleitsalz (Polymer-Fest) oder enthalten zusätzlich ein Solvens für das Leitsalz (Polymer-Gel). Dieses kann sowohl ein konventionelles organisches Lösungsmittel als auch eine ionische Flüssigkeit sein. Festelektrolyte gliedern sich auf in amorphe (Gläser) und kristalline, anorganische Lithiumionenleiter, die jeweils kein gesondertes, mobiles Lithiumleitsalz enthalten, sondern in deren Struktur ein Lithiumsalz eingebaut ist¹²⁷. Wie in Abbildung 63 zu sehen ist, unterscheiden sich die genannten Elektrolyte:

- Der Leitungsmechanismus variiert. In ionischen Flüssigkeiten und konventionellen organischen Lösungsmitteln erfolgt der Ionentransport in flüssiger Phase. In Polymerfestelektrolyten und anorganischen Festelektrolyten erfolgt der Transport in fester Phase. Polymergele weisen Leitungsprozesse in fester und flüssiger Phase auf. Während der Leitungsprozess in anorganischen, amorphen und polymeren Festelektrolyten sowie zum Teil auch in Polymergelen auf dem ionischen Transport im freiem Volumen oberhalb der Glas-temperatur basiert¹²⁸, erfolgt er in kristallinen Festelektrolyten in interstitiellen Leerstellen im Kristallgitter¹²⁹. In flüssiger Phase erfolgt der Ionentransport in Form von solvatisierten Ladungsträgern in einem Konzentrations- und Feldgradienten¹³⁰.
- Die Gesamtionenleitfähigkeit σ_{ion} entspricht in Polymer- und Flüssigelektrolyten nicht der Lithiumionenleitfähigkeit σ_{Li} ⁹⁴. Es muss dabei zusätzlich die Lithiumtransportzahl t_{Li} berücksichtigt werden. Diese gibt nach Gl. 28 den Anteil des Ladungstransports von Li^+ am gesamten ionischen Ladungstransport an. Für Festelektrolyte wird davon ausgegangen, dass die Lithiumtransportzahl eins beträgt ($\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{\text{Li}}$)¹²⁸.
- Die Zugabe eines Lithiumleitsalzes ist für Polymer- und Flüssigelektrolyte erforderlich¹³⁰. Für diese muss daher die Abhängigkeit der Transporteigenschaften von der Lithiumsalzkonzentration berücksichtigt werden (siehe Kapitel 4.2.2.4).
- Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Leitfähigkeit hat die Temperatur. Die thermische Aktivierung kann im Allgemeinen durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gl. 33) für Flüssig-, Polymer- und amorphe Festelektrolyte oder mittels der Arrheniusgleichung (Gl. 13) für kristalline Festelektrolyte beschrieben werden (siehe Kapitel 4.2.2.3).
- Thermisch initiierte Phasenwechsel der Elektrolyte sind entscheidend für die Leitungseigenschaften (siehe Kapitel 4.2.2.2). Während für Polymer- und Flüssigelektrolyte Glas-, Schmelz- und Kristallisationsübergänge berücksichtigt werden müssen, ist für kristalline Festelektrolyte der Wechsel zwischen verschiedenen kristallinen Phasen¹³¹ und für amorphe, anorganische Festelektrolyte die Glasübergangstemperatur entscheidend¹³².

Der Einfluss von Additiven, welche die Leitfähigkeit beeinflussen, wird nicht betrachtet. Außerdem wird die Änderung der ionischen Leitfähigkeit aufgrund der chemischen Zersetzung des Elektrolyten für die Bewertung der Leistungsdichte vernachlässigt.

Die Leitfähigkeitseigenschaften von Polymer- und Festelektrolyten werden wie die von Elektrodenmaterialien zusätzlich durch Materialeigenschaften wie Kristallstruktur, Reinheit, Morphologie, Partikeldimensionen, Vernetzungsgrad, Kristallinität, Molekulargewicht, usw. wesentlich beeinflusst⁹⁴. Diese hängen entscheidend von den Herstellungsbedingungen ab, die zwischen den unterschiedlichen Studien stark variieren. Für die Bewertung der

Leitfähigkeitseigenschaften von Polymer- und Festelektrolyten wird dementsprechend der Mittelwert verschiedener Studien berücksichtigt, während für Flüssigelektrolyte jeweils eine Studie zur Bewertung herangezogen wird. Die Gesamtionenleitfähigkeit von Elektrolyten wird in der Regel mittels elektrochemischer Gleich- oder Wechselstrommessungen in Leitfähigkeitsmesszellen ermittelt¹³³.

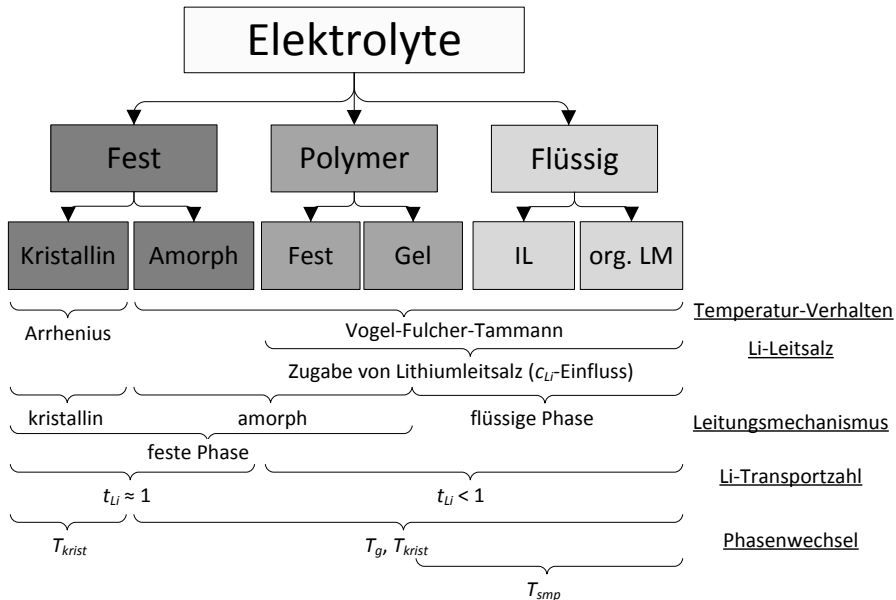


Abbildung 63: Aufstellung der Einflussfaktoren auf die Leistungsdichte für LiB-Elektrolyte.

4.2.2.1 Transportzahl in Elektrolyten

Wie ausführlicher im Kapitel 2 beschrieben, gibt die Lithiumtransportzahl t_{Li} den Anteil der Ladung an, die durch Lithium übertragen wird (Gl. 28). Dieser ist in Lithiumbatterien der elektrochemisch nutzbare Teil der übertragenen Ladung. Die Lithiumtransportzahl kann durch verschiedene Charakterisierungsmethoden bestimmt werden: Bruce-Vincent Methode¹³⁴, Moving Boundary Methode¹³⁵, Pulsvoltammetrie mittels der Cottrellgleichung¹³⁶, Hittorf Methode¹³⁷, der Kombination der elektrischen Impedanzspektroskopie und potentiostatischen Polarisierungstechniken¹³⁸ sowie verschiedener NMR-Techniken (PFG, PMFG, PGSE,...)¹³⁹.

Tabelle 15 gibt eine Übersicht von Transportzahlen unterschiedlicher Elektrolyte, die hauptsächlich aus den Selbstdiffusionskoeffizienten aus NMR-Messungen bestimmt wurden. Demnach nehmen die Lithiumtransportzahlen in der Reihenfolge: ionische Flüssigkeiten \approx Polymergelelektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten $<$ Polymerfestelektrolyt $<$ konventionelle organische Lösungsmittel \approx Polymergelelektrolyte auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel $<$ Festelektrolyte zu.

Festelektrolyte werden auch als "Lithiumionenpumpen" bezeichnet, da im Allgemeinen Lithiumkationen die einzigen beweglichen Spezies sind¹⁴⁰. Sie weisen somit eine Lithiumtransportzahl von eins auf.

Konventionelle organische lösungsmittelbasierte Elektrolyte weisen Lithiumtransportzahlen von etwa 0,44 auf. Diese sind vergleichbar mit denen herkömmlicher Polymergelelektrolyte auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln (t_{Li} (Polymergel) = 0,1-0,8). Diese besitzen sehr unterschiedliche Transportzahlen, die stark von der Art des Polymers, des

Lösungsmittelgemischs und des Anions des Leitsalzes abhängen¹²⁸. So konnte beispielsweise von Suresh et al. für PVC basierte Gele eine signifikante Erhöhung von t_{Li} erreicht werden¹³⁸. Durch Einführung der Weichmacher Dibutylphthalat und Dioctyladipat wurden mittels der Bruce-Vincent-Methode Transportzahlen von bis zu 0,98 bei 30 °C erhalten. Dies wurde auf eine veränderte Solvatisierung der Lithiumkationen zurückgeführt.

Im Falle von Gelelektrolyten auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln spielt der Transport der vom Lösungsmittel solvatisierten Ionen eine große Rolle, was in der Regel für eine Erhöhung von t_{Li} gegenüber dem reinen Polymerfestelektrolyten sorgt¹⁴⁰. Die Lithiumtransportzahl hängt entscheidend von der Koordination/Solvatisierung des Lithiumleitsalzes durch das Solvens ab (Polymer, Lösungsmittel oder IL). Dementsprechend folgt eine große Abhängigkeit für t_{Li} vom chemischen Aufbau, dem Mischungsverhältnis, der Salzkonzentration, dem Molekulargewicht und weiteren Eigenschaften der Komponenten im Elektrolyten. Dies wird durch die zum Teil großen Unterschiede zwischen den Lithiumtransportzahlen innerhalb einer Stoffgruppe untermauert ($\Delta t_{Li}(\text{Polymergel}) = 0,27$; $\Delta t_{Li}(\text{Polymerfest}) = 0,22$).

Polymerfestelektrolyte weisen Lithiumtransportzahlen auf, die geringer als die von Polymergelelen sind ($t_{Li}(\text{Polymerfest}) \approx 0,1-0,5$). Dies beruht darauf, dass der Ladungstransport in Polymerfestelektrolyten lediglich entlang des Polymerrückgrats erfolgt. Die Bewegung von Kettensegmenten in amorphen Bereichen des Polymers sorgen für einen Transport der Anionen und Kationen im freien Volumen¹³⁰. Zusätzlich zur Kettensegmentbeweglichkeit kommen für die Kationen Komplexierungs- und Dekomplexierungsprozesse hinzu. Dies folgt aus der Tatsache, dass Li^+ aufgrund seiner hohen Ladungsdichte mit den nukleophilen Seitenketten der Polymere (-O-, -F, -CN, -Cl, =O,...) koordiniert, während die Anionen des Lithiumsalzes aufgrund der geringen Ladungsdichte weitgehend unkoordiniert vorliegen¹²⁸. So konnte, wie von Metha et al. gezeigt, durch Einführung elektronenziehender Boroxidringe die Wechselwirkung zwischen Polymergerüst und den Kationen des Leitsalzes verringert und so die Transportzahl signifikant erhöht werden ($t_{Li}(\text{PEO}+B_3O_3(OR)_3) \approx 0,8$)¹⁴¹. Für nicht modifizierte Polymerfestelektrolyte sind die Lithiumtransportzahlen meist kleiner als 0,5¹⁴².

Die Lithiumtransportzahlen von ionischen Flüssigkeiten ($t_{Li} \approx 0,02-0,2$), die auf Basis von Selbstdiffusionskoeffizienten durch NMR-Methoden ermittelt wurden, sind deutlich geringer als die von Polymerfestelektrolyten oder Elektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel. Dies wird mit einer erhöhten Viskosität und einer verstärkten Ionenagglomeration gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln begründet¹³⁵. In ionischen Flüssigkeiten liegen in erster Näherung alle Moleküle ionisch vor. Somit sind die Systeme auch ohne Zugabe eines Leitsalzes ionisch leitfähig, wobei für typische Vertreter die Anionen genauso viel zur Leitung beitragen wie die Kationen ($t_{Li}([EMIM][BF_4]) \approx 0,5$). Polymergele auf Basis ionischer Flüssigkeiten haben ebenfalls niedrige Lithiumtransportzahlen ($t_{Li} \approx 0,034-0,32$), die vergleichbar mit denen von ionischen Flüssigkeiten sind.

Für die Bewertung der Leistungsdichte von Elektrolyten wird daher unter anderem die Lithiumtransportzahl bei Raumtemperatur berücksichtigt. Nach Gl. 50 bildet diese zusammen mit der Gesamtionenleitfähigkeit σ_{ion} ein Maß für die Lithiumionenleitfähigkeit σ_{Li} des Elektrolyten. Wenn nicht anders vorhanden, wird der Mittelwert der Lithiumtransportzahl des jeweiligen Elektrolytsystems verwendet.

$$\sigma_{Li} = t_{Li} \cdot \sigma_{ion}$$

Gl. 50

Tabelle 15: Aufstellung von Lithiumtransportzahlen für verschiedene Elektrolyte

	t_{Li}	Methode
<u>Konventionelle organische Lösungsmittel</u>		
EC/DEC/LiTFSI 2/3/1M ¹³⁹	0,42	PFG-NMR
PC/LiBF ₄ 4,2 m-% ¹⁴³	0,33	PMFG-NMR
TG/LiBF ₄ 0,56 mol/kg ¹⁴³	0,52	PMFG-NMR
TG/LiOTf ¹⁴⁴	0,48	PFG-NMR
Mittelwert	0,44	
<u>Polymer-Gelelektrolyte - Konventionelle organische Lösungsmittel</u>		
PVdF-HFP+EC/DEC+LiTFSI 1/1(2/3)/1M ¹³⁹	0,43	NMR
PVdF-HFP+EG/DME+LiTFSI 3/6/1 ¹⁴⁵	0,27	D.C.
PVC/DBP/LiTFSI 33/55/0,75 mol/kg ¹³⁸	0,8	D.C.
PAN+PC/EC + LiTFSI 16/23/56,5/4,5 ¹⁴⁶	0,7	Bruce-Vincent
Mittelwert	0,46	
<u>Ionische Flüssigkeiten</u>		
[EtMelm][BF ₄] ¹⁴⁷	$t_+ = 0,5$	PGSE-NMR
[EtMelm][BF ₄]+LiBF ₄ 1M ¹⁴⁸	0,03	PGSE-NMR
[BuMelm][TFSI]+LiTFSI 0,38 mol/kg ¹⁴⁹	<0,16	PGSE-NMR
[BuMePy][TFSI]+LiTFSI 0,38 mol/kg ¹⁵⁰	0,132	PFG-NMR
Mittelwert	0,11	
<u>Polymer-Gelelektrolyte - Ionische Flüssigkeiten</u>		
PVdF-HFP+[MePrPyr][TFSI]+LiTFSI ¹⁵¹	0,034	
PVdF-HFP+[MeOEtMePyr][TFSI]+LiTFSI ¹⁵²	0,06	
PVdF-HFP+[BuEtPp][TFSI]+LiTFSI ¹⁵³	0,32	NMR
Mittelwert	0,14	
<u>Polymer-Festelektrolyte</u>		
PMEO/LiPF ₆ [EO/Li=50] ¹⁵⁴	0,14	NMR
PPO/LiOTf [EO/Li=18] ¹⁵⁵	0,1	NMR
PEO/LiClO ₄ 10 m-% ¹⁵⁶	0,5	NMR
Mittelwert	0,24	
<u>Festelektrolyte</u>		
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ ¹³¹	1	
Li ₂ S·P ₂ S ₅ ¹⁴⁰	1	
Mittelwert	1	

EC: Ethylencarbonat, DEC: Diethylcarbonat, PC: Propylencarbonat, TG: Tetraethylenglycol, PVdF: Polyvinylidenfluorid, HFP: Hexafluoropropylen, EG: Ethylenglycol, DME: Dimethylether, PVC: Polyvinylidenchlorid, DBP: Dibutylphthalat, PAN: Polyacrylnitril, PEO: Polyethylenoxid, PPO: Polypropylenoxid, EO: Ethylenoxid,

4.2.2.2 Thermische Phasenübergänge

Die Parameter thermisch initiiertter Phasenübergänge (Schmelztemperatur, Kristallisations-temperatur, Glasübergangstemperatur, Siedepunkt) haben große Auswirkungen auf die Leitfähigkeitseigenschaften des Elektrolyten. Sie werden in der Regel mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) charakterisiert. Für Polymer- und Flüssigelektrolyte müssen Glas-, Schmelz- und Kristallisationsübergänge berücksichtigt werden. Neben der Temperatur und dem Aufbau des Elektrolyten hat die Lithiumsalzkonzentration große Auswirkungen auf die Phasenübergänge (siehe Kapitel 4.2.2.4). Für kristalline Festelektrolyte ist der Wechsel zwischen verschiedenen kristallinen Phasen¹³¹, für amorphe, anorganische Festelektrolyte ist die Glasübergangstemperatur entscheidend¹³². Für Flüssigelektrolyte ist der Siedepunkt in der Regel nicht der beschränkende Faktor der oberen Temperaturgrenze für die Anwendung von kommerziellen LiBs. Der obere Temperaturbereich wird vielmehr durch Sicherheitsparameter bestimmt (siehe Kapitel 4.4)¹¹⁹. Dementsprechend wird der Siedepunkt in der Betrachtung für die Leistungsdichte vernachlässigt. Entsprechend verhält es sich mit der Zersetzungstemperatur von Polymer- und Festelektrolyten.

Die untere Temperaturgrenze (T_{min}), bei der eine kommerzielle LiB betrieben werden kann, wird dahingegen durch Kristallisieren beziehungsweise, sofern kein Kristallisieren erfolgt, durch den Glasübergang des Elektrolyten bestimmt. Die Onsettemperatur des Phasenübergangs, der die minimale Anwendungstemperatur des Elektrolyten beschreibt, wird in die Bewertung aufgenommen.

In konventionellen organischen lösungsmittelbasierten Elektrolyten kristallisiert dabei in der Regel eine der enthaltenen Komponenten¹⁵⁷. Das zyklische Carbonat (z.B. Ethylencarbonat, EC), das zugesetzt wird, um eine ausreichende Polarität des Lösungsmittelgemischs zu erreichen, stellt dabei die limitierende Komponente dar. So wurden Temperaturen von -10 °C ¹⁵⁸ bis -20 °C ¹⁵⁷ als der begrenzende Phasenübergang für Elektrolyte, die auf Ethylencarbonat basieren, charakterisiert. Dies wird unter anderem am signifikanten Abfall der Ionenleitfähigkeit der Ethylencarbonat /DMC-Gemische mit verschiedenen Leitsalzen in Abbildung 64 deutlich. Ein Entwicklungsansatz, um die Kristallisation von Ethylencarbonat zu verhindern, ist der Zusatz weiterer Lösungsmittel-Komponenten. So konnte beispielsweise von Smart et al. gezeigt werden, dass die Einführung von γ -Butyrolacton (GBL) und Dimethylcarbonat (DMC) eine Erweiterung des Temperaturbereichs auf -40 °C ermöglicht (Abbildung 64, graue Kurve)¹⁵⁹. Diese Arbeiten konnten von Aurbach et al. auf diverse Systeme erweitert werden¹⁵⁷.

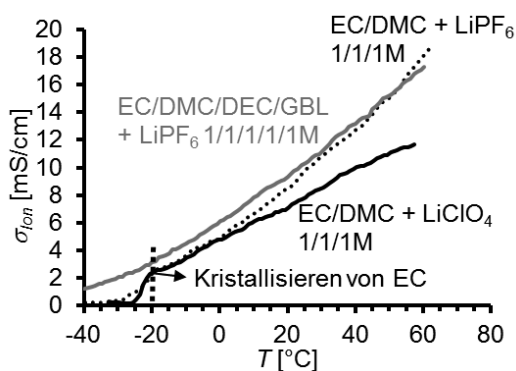


Abbildung 64: Thermisch abhängige Gesamtionenleitfähigkeit von Elektrolyten auf Basis eines binären, konventionellen organischen Lösungsmittelgemischs (EC/DMC: 1/1) mit verschiedenen Lithiumsalzen: Lithiumperchlorat (1M, —); Lithiumhexafluorophosphat (1M, ---)¹⁵⁷ sowie eines tertiären Lösungsmittelgemischs (EC/DMC/DEC/GBL/LiPF₆: 1/1/1/1/1M, - - -)¹⁵⁹. EC: Ethylencarbonat, DMC: Dimethylcarbonat, GBL: γ -Butyrolacton, DEC: Diethylcarbonat.

Tabelle 16 vergleicht die Kristallisations- (T_{Krit}) und Glasübergangstemperaturen (T_g) verschiedener Elektrolytsysteme. Weiterhin ist die abgeleitete untere Temperaturgrenze (T_{min}) der resultierenden LiB aufgestellt. Demnach nimmt die Grenztemperatur in der Folge: Ionische Flüssigkeiten \approx Polymergele auf Basis ionischer Flüssigkeiten < Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel < konventionelle organische Lösungsmittel < Polymerfestelektrolyte zu. Die Glas- und Kristallisationsübergänge von anorganischen Festelektrolyten liegen außerhalb des Anwendungsbereichs von Lithiumionenbatterien (-40 bis 100 °C) beziehungsweise werden nicht angegeben. Sie werden dementsprechend nicht betrachtet.

Die Minimaltemperaturen innerhalb einer Kategorie weichen zum Teil signifikant voneinander ab. Für Polymergelelektrolyte, Polymerfestelektrolyte und ionische Flüssigkeiten liegt dies daran, dass bei erhöhten Lithiumsalzkonzentrationen die Kristallisation gehemmt wird und daher lediglich eine Glasübergangstemperatur zu beobachten ist (siehe Kapitel 4.2.2.4). Konventionelle organische Lösungsmittel hingegen zeigen in der Regel einen Kristallisationsübergang, der zwischen -10 und -40 °C liegt.

Für die Bewertung der Leistungsdichte von Elektrolyten wird der Wert für die untere Temperaturgrenze T_{min} des jeweiligen Elektrolytsystems mit Lithiumsalz berücksichtigt.

4.2.2.3 Thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit

Die thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolyten kann für Flüssig-, Polymer- sowie amorphe Festelektrolyte durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschrieben werden (siehe Gl. 33). Kristalline Festelektrolyte zeigen eine arrheniusaktivierte Leitfähigkeit (siehe Gl. 13).

Abbildung 65 veranschaulicht die thermische Abhängigkeit der Gesamtionenleitfähigkeit der verschiedenen Elektrolytsysteme. Die Gesamtionenleitfähigkeiten bei 20 °C sinkt in erster Näherung in der Reihenfolge: Konventionelle organische Lösungsmittel ($\sigma_{\text{ion}} \sim 10 \text{ mS/cm}$) > Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel ($\sigma_{\text{ion}} \sim 5 \text{ mS/cm}$) > ionische Flüssigkeiten ($\sigma_{\text{ion}} \sim 2 \text{ mS/cm}$) > amorphe Festelektrolyte ($\sigma_{\text{ion}} \sim 0,5 \text{ mS/cm}$) > Polymergele auf Basis ionischer Flüssigkeiten ($\sigma_{\text{ion}} \sim 0,1 \text{ mS/cm}$) > Polymerfestelektrolyte ($\sigma_{\text{ion}} \sim 0,1 \text{ mS/cm}$) > kristalline Festelektrolyte ($\sigma_{\text{ion}} \sim 0,1 \text{ mS/cm}$).

Für den organischen Lösungsmitelelektrolyten aus Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat und Lithiumhexafluorophosphat (schwarze Linie) wird der Temperaturbereich durch die in Kapitel 4.2.2.2 beschriebenen Phasenübergänge (Kristallisieren bei -20 °C und Sieden bei 60 °C) begrenzt. Er weist Gesamtionenleitfähigkeiten von 3,3 mS/cm bei -20 °C bis 15,5 mS/cm bei 60 °C auf¹⁶⁰.

Im Allgemeinen weisen Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel niedrigere Leitfähigkeiten als die jeweiligen Flüssigelektrolyte auf, auf denen sie basieren. Das Gel in Abbildung 65 (orange Linie) ist ein Gel auf Basis der Lösungsmittel Ethylencarbonat und Propylencarbonat mit Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz¹⁶¹. Es wird dabei ein Übergang von der kristallinen zur flüssigen Phase für die Leitfähigkeit diskutiert. Daraus folgt für viele Gele eine Kombination aus VFT- und Arrheniusverhalten und es können zwei verschiedene Aktivierungsenergien für den Niedrig- und Hochtemperaturbereich abgeleitet werden¹⁶².

Eine leicht niedrigere Leitfähigkeit wird für ionische Flüssigkeiten beobachtet. In Abbildung 65 ist dabei die ionische Flüssigkeiten auf Basis von Butylmethylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid mit Lithiumtetrafluoroborat (1 M, rote Linien) aufgetragen¹⁶³. Es wird deutlich, dass das Polymergel auf Basis einer etherfunktionalisierten Pyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid-IL mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid klar niedrigere Leitfähigkeiten aufweist (gepunktete orange Linie)¹⁵².

Die Leitfähigkeit von Polymeren ohne Lösungsmittel (gelbe Linie) ist gegenüber der von Gelpolymerelektrolyten um ein bis zwei Größenordnungen verringert.

Festelektrolyte weisen niedrigere Leitfähigkeiten als Flüssigelektrolyte auf. Die Leitungseigenschaften werden im Allgemeinen oberhalb von 10 °C bis zu Temperaturen von 300 °C beschrieben. Der amorphe Festelektrolyt $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ (Abbildung 65-grüne Linie)¹⁶⁴ weist dabei deutlich höhere Leitfähigkeiten auf als der oft untersuchte kristalline Granat, der erstmals 2003 von Weppner et al. beschrieben wurde ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Abbildung 65-gepunktete grüne Linie)¹⁶⁵.

Tabelle 16: Aufstellung von Kristallisations- (T_{Krit}) und Glasübergangstemperaturen (T_g) und der abgeleiteten unteren Temperaturgrenze (T_{min}) verschiedener Elektrolytsysteme für LiBs

	T_{Krit} [°C]	T_g [°C]	T_{min} [°C]
Ionische Flüssigkeiten			
[EtMeIm][BF ₄] + 1M LiBF ₄ ¹⁴⁸	-	-82	-82
[BuMeMeIm][TFSI] + 1M LiTFSI ¹⁴⁹	-	-67	-67
[BuMePy][TFSI] + 0,3M LiTFSI ¹⁶⁶	-10	-89	-10
[BuMePy][TFSI] + 1M LiTFSI ¹⁶⁷	-	-90	-90
[BuMePy][FSI] + 1M LiFSI ¹⁶⁸	-	-80	-80
Polymergelelektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten			
PVdF-HFP+[EtOMeMePy][TFSI]+SiO ₂ -nano + LiTFSI 30/70/5 m-% /0,41mol/kg ¹⁵²	-	-94	-94
PVdF-HFP+[BuEtPp][TFSI] + LiTFSI 80/20/0,2mol/kg ¹⁵³	-	<-120	<-120
PEO+[BuMePy][TFSI]+Benzophenon + LiTFSI 35/55/0,05/10 ¹⁶⁹	-	-67	-67
Polymergelelektrolyte auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel			
PAN+PC/EC + LiTFSI 16/23/56,5/4,5 ¹⁴⁶	-20	n.a.	-20
PE+PC + LiBF ₄ 32/59/9 m-% ¹⁴³	-	-99	-99
PE+TGME + LiBF ₄ 31/60/9 m-% ¹⁴³	-	-90	-90
PMMA+EC/PC + LiClO ₄ 30/46,55/18,95/4,5 m-% ¹⁷⁰	-	-73	-73
PMMA+EC/PC + LiTFSI 30/46,55/18,95/4,5 m-% ¹⁷⁰	-	-75	-75
Konventionelle organische Lösungsmittel			
EC/DMC/LiPF ₆ 1/1/1M ¹⁵⁷	-20	n.a.	-20
EC/DMC/LiPF ₆ 1/1/1M ¹⁵⁷	-20	n.a.	-20
DEC/DMC/EC/LiPF ₆ 1/1/1/1M ¹⁵⁹	-30	n.a.	-30
EMC/DMC/EC/LiPF ₆ 1/1/1/1M ¹⁵⁹	-30	n.a.	-30
EC/EMC/LiPF ₆ 1/3/1M ¹⁵⁹	-30	n.a.	-30
EC/DMC/DEC/GBL/LiPF ₆ 1/1/1/1/1M ¹⁵⁷	-40	n.a.	-40
Polymerfestelektrolyte			
PVdF-HFP+PEGDME400+LiTFSI 3/6/1 ¹⁴⁵	-3	n.a.	-3
PVdF-HFP+PEGDME400+LiTFSI 3/6/1 ¹⁴⁵	>-50	n.a.	>-50

PVdF: Polyvinylidenchlorid, HFP: Hexafluoropropylen, PEO: Polyethylenoxid, PAN: Polyacrylnitril, PC: Propylencarbonat, EC: Ethylencarbonat, PE: Polyethylen, TGME: Tetraethylenglycoldimethylether, PMMA: Polymethylmethacrylat, DMC: Dimethylcarbonat, DEC: Diethylcarbonat, EMC: Ethylmethylcarbonat, GBL: γ -Butyrolacton, PEGDME: Polyethylenglycoldimethylether.

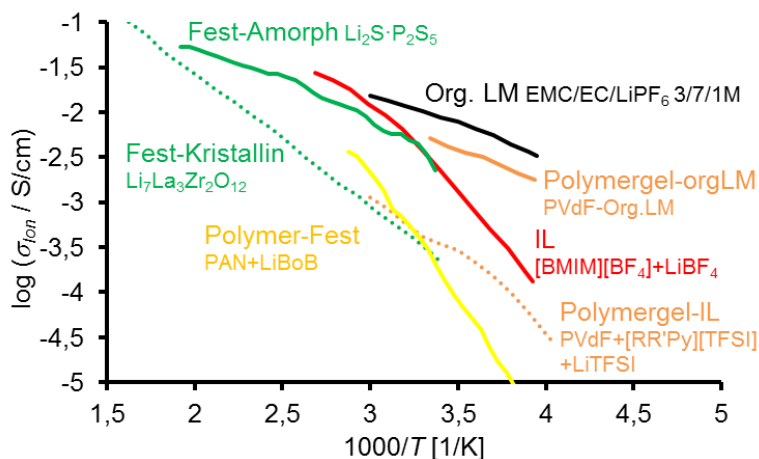


Abbildung 65: Thermische Abhängigkeit der Gesamtionenleitfähigkeit verschiedener Elektrolyte für LiBs: Elektrolyt auf Basis eines organischen Lösungsmittels (—, EMC / EC / LiPF₆ : 3/7/1M)¹⁶⁰; Polymergelelektrolyte auf Basis eines organischen Lösungsmittels (—, PVdF / EC / PC / LiPF₆ : 7/43/43/7)¹⁶¹; ionische Flüssigkeit (—, [BuMeIm][BF₄] + 0,33 mol/kg LiBF₄)¹⁶³; Amorpher Festelektrolyt (—, 70Li₂S·30P₂S₅)¹⁶⁴; Polymergelelektrolyte auf Basis einer ionischen Flüssigkeit (---, PVdF / [EtOMeMePy][TFSI] / SiO₂-nano / LiTFSI 30/70/ 5 m-% / 0,41 mol/kg)¹⁵²; Polymerfestelektrolyt (—, PAN + LiBOB : 1/1)¹⁷¹; kristalliner Festelektrolyt (---, Li₇La₃Zr₂O₁₂)¹⁷². EC: Ethylencarbonat, EMC: Ethylmethylcarbonat, PVdF: Polyvinylidenfluorid, PC: Propylencarbonat, PAN: Polyacrylnitril.

Wie anhand von Abbildung 65 ebenfalls deutlich wird, unterscheiden sich die thermischen Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Unter der Annahme, dass bei erhöhten Temperaturen ($T > 30\text{ °C}$) für alle Spezies ein arrheniusartiger Verlauf erhalten wird, können aus den Leitfähigkeitsverläufen in Abbildung 65 Aktivierungsenergien extrahiert werden. Diese sind in Tabelle 17 aufgestellt. Die Reihenfolge bezüglich der Aktivierungsenergien entspricht dabei grundlegend jener der Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur. Einzig der Polymerfestelektrolyt und der amorphe Festelektrolyt weichen vom Trend ab. Das Polymer zeigt eine stark erhöhte Aktivierungsenergie, die fast doppelt so hoch ist wie die des kristallinen Festelektrolyten (48,5 vs 28,5 kJ/mol). Das Glas Li₂S·P₂S₅ weist eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als die ionische Flüssigkeit mit einer höheren ionischen Leitfähigkeit auf (15,4 vs 24,1 kJ/mol).

Tabelle 17: Aufstellung der Aktivierungsenergien verschiedener Elektrolyte

Elektrolyt	E_a [kJ/mol] ^a	Bemerkung
Org. LM, EMC/EC/LiPF ₆ 3/7/1M ¹⁶⁰	11,5	30-60 °C
Gel-Org. LM, PVdF/EC/PC/LiPF ₆ ¹⁶¹	14,5	30-70 °C
Fest-Amorph, 70Li ₂ S·30P ₂ S ₅ ¹⁶⁴	15,4	40-250 °C
IL, [BuMeIm][BF ₄]+LiBF ₄ 0,33 mol/kg ¹⁶³	24,1	40-90 °C
Gel-IL, PVdF/[EtOMeMePy][TFSI]/SiO ₂ /LiTFSI ¹⁵²	28,3	40-90 °C
Fest-Kristallin, Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ ¹⁷²	28,5	40-350 °C
Polymer-Fest, PAN/LiBOB 1/1 ¹⁷¹	48,5	40-70 °C

[a]: Aktivierungsenergie, ermittelt aus dem Fit der Leitfähigkeitsdaten nach der Arrheniusgleichung im angegebenen Temperaturbereich. EC: Ethylencarbonat, EMC: Ethylmethylcarbonat, PVdF: Polyvinylidenfluorid, PAN: Polyacrylnitril.

Daraus folgt, dass die Raumtemperaturionenleitfähigkeit nicht zwingend die Leitungseigenschaften in anderen Temperaturbereichen widerspiegelt. Bei -20 °C erhält man dementsprechend eine abweichende Reihenfolge bezüglich der Leitfähigkeiten, die sich bei weiterem Absenken der Temperatur durch thermisch induzierte Phasenübergänge weiter verschiebt (siehe Kapitel 4.2.2.2). Somit wird die Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C ($\sigma_{\text{ion}, 20\text{ °C}}$) und bei -20 °C ($\sigma_{\text{ion}, -20\text{ °C}}$) mit in die Bewertung der Leistungsdichte von Elektrolyten aufgenommen, nicht aber die Aktivierungsenergie.

4.2.2.4 Abhängigkeit der Transporteigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration

Für Flüssig- und Polymerelektrolyte ist die Zugabe eines Lithiumleitsalzes erforderlich. Die Salzkonzentration hat direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Elektrolyten. Generell kann die Leitfähigkeit für ein Ion i durch die Ionenbeweglichkeit, die Anzahl der freien Ladungsträger und der Ladungszahl ausgedrückt werden (Gl. 23). Für Flüssigelektrolyte erfolgt der Leitungsprozess, wie ausführlicher in Kapitel 2.4 beschrieben, durch:

- 1) ein Solvatisierungs- und Dissoziationsgleichgewicht der ionischen Verbindung und dem Lösungsmittel,
- 2) durch die Wanderung des Solvatokomplexes im flüssigen Medium¹¹⁹.

Das Lithiumkation des Leitsalzes wird dabei abhängig vom Lösungsmittel durch zwei bis vier Lösungsmittelmoleküle koordiniert und bildet Li(solv)_{2-4} -Solvatokomplexe¹⁷³⁻¹⁷⁴, deren Transport der limitierende Schritt des Leitungsprozesses darstellt. Wie unter anderem durch die Lithiumtransportzahlen für die meisten Elektrolyte von $t_{\text{Li}} < 0,5$ deutlich wird, ist das solvatisierte Anion mobiler als das Kation. Dies resultiert aus der stark erhöhten Ladungsdichte von Li^+ im Vergleich zu den Anionen, die weitgehend unkoordiniert vorliegen¹²⁸. Unsolvatisierte Ionenpaare tragen aufgrund ihrer Neutralität nach außen nicht zur Leitfähigkeit bei^{175(pp919-967)}. Im Falle von Polymerelektrolyten (Polymergel und Polymerfest) kommen die Koordination der Ionen zum Polymergerüst und der Transport der koordinierten Ionen über das freie Volumen im Polymer hinzu¹⁷¹. Polymerfestelektrolyte weisen aufgrund des Fehlens von flüssigen Bestandteilen keinen Beitrag des Transports oder der Koordination in flüssiger Phase auf.

Aufgrund der unterschiedlichen Solvatisierungs- und Transporteigenschaften variieren die Einflüsse der Salzkonzentration für die verschiedenen Elektrolytklassen. Abbildung 66 veranschaulicht den Verlauf der Gesamtionenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration für Ethylmethylimidazoliumtetrafluoroborat mit Lithiumtetrafluoroborat als Leitsalz (ionische Flüssigkeit, schwarze Linie)¹⁴⁸, Lithiumperchlorat in Propylencarbonat (konventionelles organisches Lösungsmittel, gepunktete Linie)¹⁷⁶ und Lithiumperchlorat in Polyethylenoxid (Polymerfestelektrolyt, gestrichelte Linie)^{177(p245)}.

Für das konventionelle organische Lösungsmittel und den Polymerelektrolyten steigt die Ionenleitfähigkeit bei niedrigen Salzkonzentrationen ($c \ll 1\text{ mol/l}$) proportional zur Konzentration bis auf einen Maximalwert an. Nach Erreichen des Maximums, dessen Lage vom Elektrolyten abhängt, fällt die Leitfähigkeit für beide Elektrolyte ab. Im Falle der ionischen Flüssigkeit ist kein Anstieg zu beobachten; die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} sinkt sukzessiv mit zunehmender Salzkonzentration ab.

Der Anstieg ist auf die zunehmende Konzentration der freien Ladungsträger (c_i in Gl. 23) zurückzuführen. Bei zunehmender Salzkonzentration sinkt die Leitfähigkeit aufgrund der zunehmenden Ionenpaarbildung bei steigender Ladungsträgerkonzentration sowie der zunehmenden Viskosität in den Elektrolyten, die beide zu einer Verminderung der Mobilität (Gl. 23) führen^{176, 179}. Für Polymerfestelektrolyte ist die zunehmende Ionenpaarbildung der Grund für die Abnahme der Leitfähigkeit¹⁸⁰. Bei erhöhten Salzkonzentrationen wurde ein erneuter Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet. Dies wurde auf Hopping-Prozesse zwischen

Ionenaggregaten zurückgeführt¹⁸¹, was zur Entwicklung von Polymer-in-Salz-Elektrolyten führte¹⁸². Die Koordinationseigenschaften des Lösungsmittels (Dipolmoment) oder Polymers, der Aufbau des Salzes und die Temperatur haben Einfluss auf die Lage des Maximums. Die ionische Flüssigkeit besteht lediglich aus Ionen, sodass sie auch ohne Leitsalz freie Ladungsträger enthält. Eine zunehmende Salzkonzentration führt dementsprechend schon bei geringen Konzentrationen zu einer Reduktion der Leitfähigkeit¹⁸³.

Für Flüssigelektrolyte kann der Einfluss der Salzkonzentration näherungsweise durch die Debye-Hückel-Onsager-Gleichung (Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz) beschrieben werden¹¹⁹. Der Einfluss der Viskosität kann für konzentrierte Elektrolyte gemäß der empirischen Waldenregel (Gl. 31) beschrieben werden, wobei sich die Viskosität in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Regel gemäß der empirischen Jones-Dole-Gleichung verhält (Gl. 32).

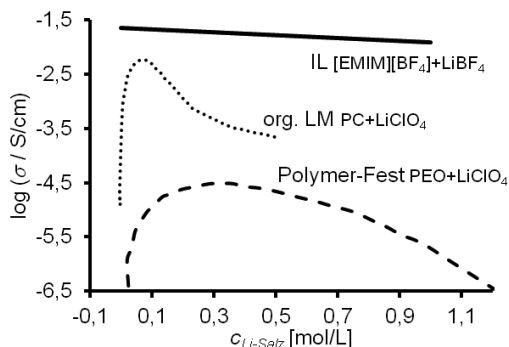


Abbildung 66: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lithiumsalzkonzentration für verschiedene Elektrolyte: ionische Flüssigkeit (Lithiumtetrafluorborat in Ethylmethylimidazolium Tetrafluorborat, —)¹⁴⁸; organisches Lösungsmittel (Lithiumperchlorat in Propylencarbonat, • • •)¹⁷⁶; Polymerfestelektrolyt (Lithiumperchlorat in Polyethylenoxid, ---)^{177(p245)}.

Abbildung 67 verdeutlicht die thermisch abhängigen Ionenleitfähigkeiten für eine ionische Flüssigkeit (schwarze Linienschar)¹⁴⁸ und ein ionische Flüssigkeit basiertes Polymergel (graue Linienschar)¹⁵¹ bei verschiedenen Lithiumsalzkonzentrationen. Demnach kann für beide Systeme ein Abfallen der Leitfähigkeit bei zunehmender Salzkonzentration beobachtet werden. Weiterhin wird deutlich, dass sich insbesondere im Falle des Gels die Aktivierungsenergie, die nach der Arrheniusgleichung bei Temperaturen über 60 °C ermittelt wird, proportional zum Salzgehalt verhält.

Die untere Temperaturgrenze ist im Falle des Polymergels bei erhöhten Salzkonzentrationen erweitert (bis 0 °C für 0,1 M; bis -10 °C für 0,2 M und bis -20 °C für 0,5 und 1 M LiTFSI). Dies wird durch die vom Salzgehalt abhängigen Phasenübergänge erklärt. Generell führt die Beimischung eines Salzes zu ionischen Flüssigkeiten zu einer Erhöhung der Glas- und einer Erniedrigung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur¹⁵¹. Ein weiteres Phänomen, das bei Erhöhung der Salzkonzentration in ionischen Flüssigkeiten auftritt, ist die Unterdrückung der Kristallisation. Dies führt zu einer signifikanten Erweiterung des Flüssigkeitsbereichs bis zum Glaspunkt der ionischen Flüssigkeit¹⁸⁴. Ähnliche Effekte konnten für konventionelle organische lösungsmittelbasierte Elektrolyte¹⁵⁷, Polymergele auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln¹³⁹ und Polymerfestelektrolyte¹⁸⁰ beobachtet werden.

Die Transportzahl ist ein weiterer Parameter, der zum Teil deutlich von der Lithiumsalzkonzentration abhängt. Für ionische Flüssigkeiten verhält sich t_{Li} in einem großen Bereich (c_{Li} bis 1,5 mol/l) proportional zur Konzentration^{148, 150}. Ähnliches gilt für Polymergele auf Basis von ionischen Flüssigkeiten¹⁵³, konventionelle organische Lösungsmittel¹¹⁹,

Polymergele auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln^{139, 143} und Polymerfestelektrolyte¹⁸².

Die beschriebenen Einflüsse des Salzgehalts führen dazu, dass die Eigenschaften des reinen Lösungsmittels in keiner Weise mit denen des Elektrolyten verglichen werden können. In der folgenden Bewertung werden daher die Kennwerte des jeweiligen Elektrolytsystems, aus Lösungsmittel mit Lithiumsalz, betrachtet. Typische Salzkonzentrationen reichen von 0,33 mol/l für ionische Flüssigkeiten und Polymergele auf Basis von ionischen Flüssigkeiten bis hin zu 1-1,5 mol/l für Polymerfestelektrolyte, konventionelle organische Lösungsmittel und Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel.

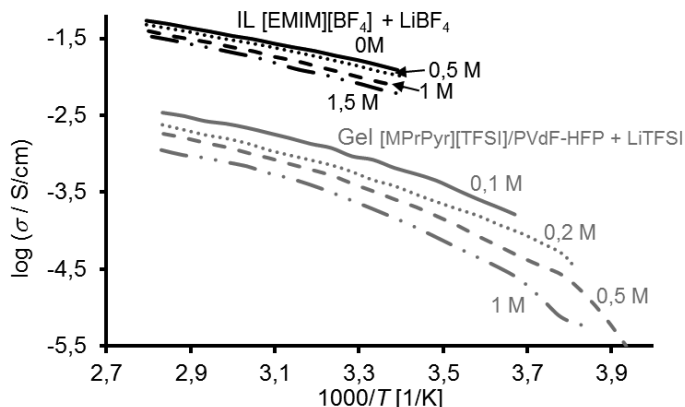


Abbildung 67: Thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit für unterschiedliche Salzkonzentrationen für die ionische Flüssigkeit Ethylmethylimidazoliumtetrafluorborat mit 0 M (—), 0,5 M (···), 1 M (---) und 1,5 M (— · —) Lithiumtetrafluorborat (schwarze Linien) und für ein Polyvinyliden-co-hexafluorpropylen Copolymer mit der ionischen Flüssigkeit Methylpropylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfon)imid mit 0,1 M (—), 0,2 M (···), 0,5 M (---) und 1 M (— · —) Lithiumbis(trifluormethylsulfon)imid (graue Linien).

4.2.2.5 Bewertung der Leistungsdichte

Die Bewertung der Leistungsdichte von Elektrolyten erfolgt auf Grundlage der Kennwerte für die Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C ($\sigma_{\text{Ion},20^\circ\text{C}}$) und bei -20 °C ($\sigma_{\text{Ion},-20^\circ\text{C}}$) und der Lithiumtransportzahl (t_{Li}). Diese sind nach Gl. 50 direkt proportional zur Lithiumionenleitfähigkeit. Zusätzlich fließt die untere Temperaturgrenze (T_{min}) der auf dem Elektrolyten basierten LiB mit in die Bewertung ein (siehe Kapitel 4.2.2.2).

Die Faktoren für die Bewertung der Ionenleitfähigkeit bei 20 und -20 °C erstrecken sich von den Werten für den Polymerfestelektrolyten auf Basis von PVdF (1, $\sigma_{\text{Ion},20^\circ\text{C}}(\text{PVdF-HFP/PEGDME400/LiTFSI}, 3/6/1) = 0,1 \text{ mS/cm}$ und $\sigma_{\text{Ion},-20^\circ\text{C}}(\text{PVdF-HFP/PEGDME400/LiTFSI}, 3/6/1) = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ mS/cm}$) bis zu der Leitfähigkeit des kommerziellen, organischen Lösungsmittlelektrolyten LP30 (10, $\sigma_{\text{Ion},20^\circ\text{C}}(\text{EC/DMC/LiPF}_6, 1/1/1\text{M}) = 10,7 \text{ mS/cm}$ und $\sigma_{\text{Ion},-20^\circ\text{C}}(\text{EC/DMC/LiPF}_6, 1/1/1\text{M}) = 4 \text{ mS/cm}$). Die Skala für die Bewertung der Lithiumtransportzahl wird anhand des Wertes der BF_4 basierten ionischen Flüssigkeit (1, $t_{\text{Li}}([\text{EtMeIm}][\text{BF}_4] + \text{LiBF}_4) = 0,03$) und der anorganischen Festelektrolyte (10, $t_{\text{Li}}(\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}) = 1$) definiert. Die Bewertungsskala für die untere Temperaturgrenze reicht von dem Wert für das Polymergel auf Basis der TFSI basierten ionischen Flüssigkeit (10, $T_{\text{min}}(\text{PVdF-HFP/[EtOMeMePy][TFSI]/SiO}_2/\text{LiTFSI}, 30/70/5 \text{ m-}\%/0,41 \text{ mol/kg}) = -94^\circ\text{C}$) bis zur Temperaturgrenze des Polymerfestelektrolyten auf Basis von Polyethylenoxid (1, $T_{\text{min}}(\text{PEO/TiO}_2/\text{LiClO}_4, 8/1/10 \text{ m-}\%) = 20^\circ\text{C}$).

Die Kenndaten der verschiedenen Elektrolytsysteme sind im Anhang aufgelistet (siehe Kapitel 8.2.3.4). Trägt man die aus den Lithiumtransportzahlen errechnete Lithiumionenleitfähigkeit (siehe Kapitel 4.2.2.1) gegen die Gesamtionenleitfähigkeit jeweils bei 20 °C für

jeweils zwei Vertreter der verschiedenen Elektrolytsysteme auf, erhält man näherungsweise eine lineare Korrelation (siehe Abbildung 68). Die Aussage von Xu et al, dass sich die Lithiumionenleitfähigkeit σ_{Li} proportional zur Gesamtionenleitfähigkeit σ_{ion} verhält, wird also grundsätzlich bestätigt¹¹⁹. Einzig die beiden ionischen Flüssigkeiten ([BuMePy][TFSI] + LiTFSI, [EtMelm][BF₄]+LiBF₄) und der Festelektrolyt (Li₂S·P₂S₅) weichen aufgrund ihrer sehr geringen ($t_{Li}(IL) = 0,11$) beziehungsweise sehr hohen ($t_{Li}(Li_2S \cdot P_2S_5) = 1$) Lithiumtransportzahlen vom linearen Zusammenhang ab.

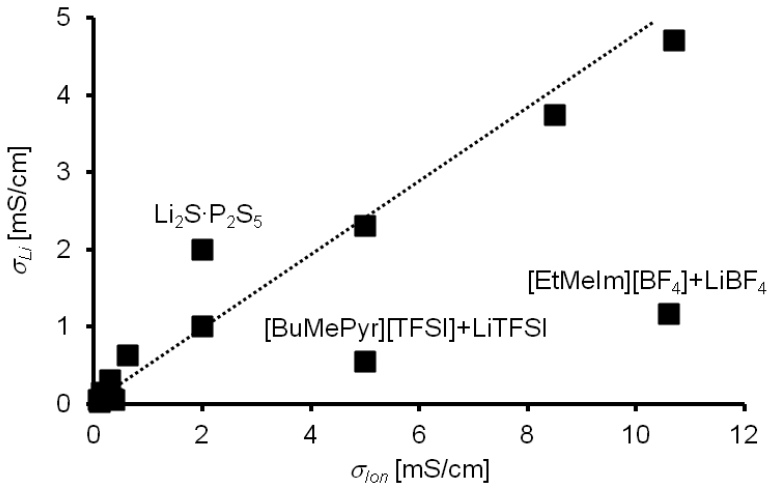


Abbildung 68: Korrelation zwischen Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C und abgeleiteter Lithiumionenleitfähigkeit bei 20 °C.

Die Korrelation der Gesamtionenleitfähigkeiten bei 20 und -20 °C ist in Abbildung 69 aufgetragen. Auch hier ergibt sich näherungsweise ein linearer Zusammenhang, von dem die organischen Lösungsmittel (EC/DMC/LiPF₆, EC/DMC/EMC/LiPF₆/VC) und der Festelektrolyt (Li₂S·P₂S₅) aufgrund der im Vergleich zu den übrigen Elektrolyten deutlich erhöhten Tieftemperaturleitfähigkeiten abweichen. Die untere Temperaturgrenze zeigt keine Korrelation zur Gesamtionenleitfähigkeit bei -20 °C.

Die Bewertungsfaktoren von jeweils zwei Vertretern jedes Elektrolytsystems sind in Abbildung 70 skizziert. Der Bewertungsfaktoren für die Ionenleitfähigkeit bei 20 °C $BW(\sigma_{ion,20^\circ C})$ und die Lithiumtransportzahl $BW(t_{Li})$ verhalten sich entsprechend den in Kapitel 4.2.2.3 und 4.2.2.1 diskutierten Abfolgen für die Kennwerte. Bildet man die Lithiumionenleitfähigkeit aus dem Produkt beider Kennwerte, erhält man eine Abnahme des Wertes in folgender Reihenfolge: Konventionelle organische Lösungsmittel > Polymeregele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel > ionische Flüssigkeiten > amorphe Festelektrolyte > kristalline Festelektrolyte > Polymeregele auf Basis ionischer Flüssigkeiten > Polymerfestelektrolyte. Die amorphen und kristallinen Festelektrolyte weisen, im Gegensatz zur Abfolge der Gesamtionenleitfähigkeiten, höhere Werte für $BW(\sigma_{Li,20^\circ C})$ auf, als die Polymeregele auf Basis ionischer Flüssigkeiten und die Polymerfestelektrolyte. Dies folgt, übereinstimmend mit der Korrelation zwischen der Lithiumionenleitfähigkeit $\sigma_{Li,20^\circ C}$ und der Gesamtionenleitfähigkeit $\sigma_{ion,20^\circ C}$ bei 20 °C in Abbildung 68, aus ihren hohen Lithiumtransportzahlen.

Entsprechend der Korrelation zwischen den Ionenleitfähigkeiten bei 20 und -20 °C in Abbildung 69 weisen konventionelle organische Lösungsmittel ($BW(\sigma_{ion,20^\circ C,org.LM}) > 7,8$) und der amorphe Festelektrolyt Li₂S·P₂S₅ ($BW(\sigma_{ion,20^\circ C, Li_2S \cdot P_2S_5}) > 4,5$) höhere

Bewertungsfaktoren für die Ionenleitfähigkeit bei -20 °C auf als die übrigen Elektrolyte ($BW(\sigma_{Ion,20^{\circ}C}) < 2,6$).

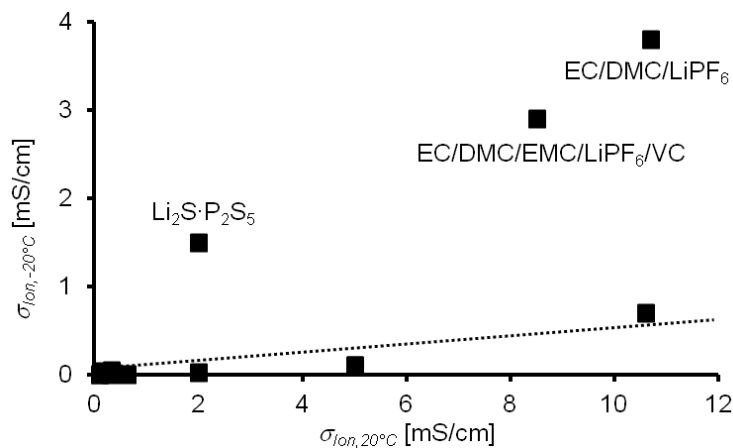


Abbildung 69: Korrelation zwischen Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C und bei -20 °C.

Dies steht im Gegensatz zu den Bewertungsfaktoren für die unteren Grenztemperaturen $BW(T_{min})$. Dabei zeigen ionische Flüssigkeiten ($BW(T_{min}, IL) > 9$) und Polymergele auf Basis ionischer Flüssigkeiten ($BW(T_{min}, Gel-IL) > 8$) wesentlich höhere Bewertungsfaktoren als konventionelle organische Lösungsmittel ($BW(T_{min}, org.LM) = 4-5,8$), darauf basierte Polymergele ($BW(T_{min}, Gel-org.LM) > 4-8,5$), Polymerfestelektrolyte ($BW(T_{min}, Polymerfest) > 1-4$) oder anorganische Festelektrolyte ($BW(T_{min}, Fest) = 4$).

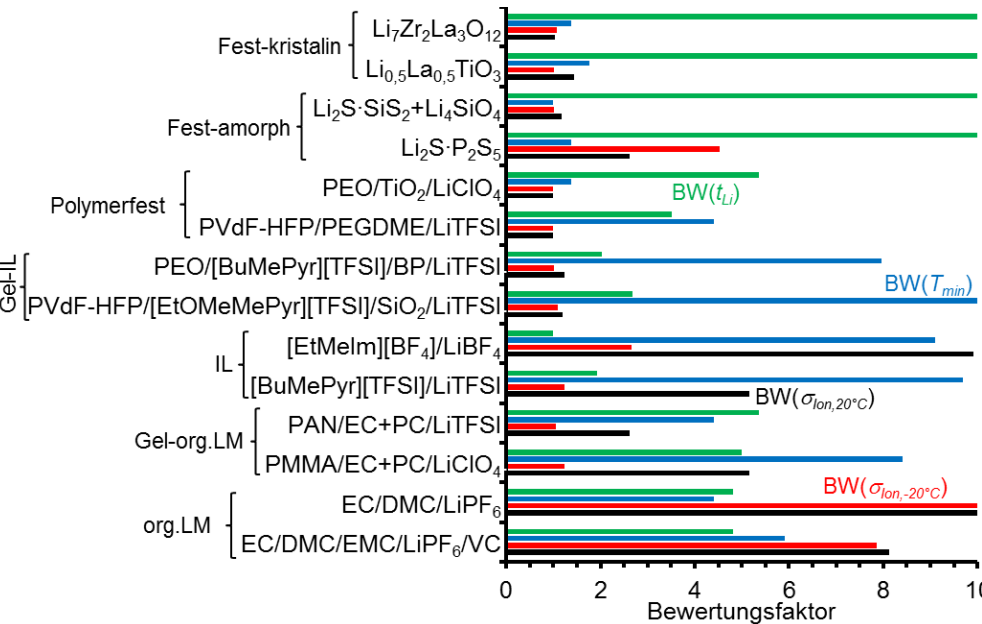


Abbildung 70: Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte für ausgewählte Elektrolyte. schwarzer Balken: Bewertungsfaktor für die Lithiumionenleitfähigkeit bei 20 °C; roter Balken: Bewertungsfaktor für die Lithiumionenleitfähigkeit bei -20 °C; blauer Balken: Bewertungsfaktor für die untere Grenztemperatur; grüner Balken: Bewertungsfaktor für die Lithiumtransportzahl.

Für die Anwendung der Elektrolyte in LiBs für den Transport oder im stationären Bereich wird eine minimale Anwendungstemperatur von -20 beziehungsweise 10 °C dokumentiert¹⁸⁵. Daraus folgt, dass für die hier bewerteten Elektrolyte lediglich der Polymerfestelektrolyt auf Basis von Polyethylenoxid (PEO/TiO₂/LiClO₄) mit $T_{min} = 20$ °C eine unzureichende Minimaltemperatur aufweist¹⁵⁶. Dementsprechend werden Bewertungsfaktoren von 4 beziehungsweise 1,8 als Grenzen für den Elektrolyten für die Anwendung im Transport ($BW(T_{min}, \text{Transport}) > 4$) beziehungsweise im stationären Bereich definiert ($BW(T_{min}, \text{Stationär}) > 1,8$).

Die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Elektrolytsysteme variieren, sodass der in Kapitel 4.3.5 beschriebene Volumeeffekt der Elektroden zu unterschiedlich ausgeprägten Übergangswiderständen zwischen Elektrolyt und Elektrode führt. Der beschriebene Einflussfaktor wird in der Bewertung vernachlässigt.

4.2.3 Passivkomponenten

Die Leitungseigenschaften von Passivkomponenten teilen sich in:

- den rein elektronischen Transport in Stromkollektoren und Leitfähigkeitsadditiven,
- die reine Ionenleitung in Separatoren und zum Teil auch der Additive,
- hin zu Isolatormerkmalen im Falle von Bindern.

Im Folgenden fließen die Transporteigenschaften des Kollektormaterials in die Bewertung der Leistungsdichte ein. Für die übrigen Passivkomponenten in einer LiB wird auf weiterführende Literatur verwiesen: Leitfähigkeitsadditive¹⁸⁶⁻¹⁸⁹, Separatoren^{59, 190}, Binder¹⁹¹⁻¹⁹³ und Additive^{189, 194}. Ihr Einfluss ist für die Leistungsdichte von LiBs nicht zu vernachlässigen. Aufgrund des überwiegend nicht publizierten Wissens aus der Industrie ist es jedoch nicht möglich, eine fundierte Bewertung vorzunehmen.

Der elektronische Widerstand (R_{Ohm}) von Stromkollektoren ist rein ohmscher Natur und fließt damit lediglich in die ohmsche Polarisierung der LiB mit ein. Er hängt nach (Gl. 22) von der elektronischen Leitfähigkeit σ_e sowie der Länge und der Fläche des Kollektors ab. Die Verlustleistung P_{loss} in der Kollektorschicht steigt nach Gl. 51 quadratisch mit der anliegenden Stromstärke I .

$$P_{loss} = R_{Ohm} I^2 \quad \text{Gl. 51}$$

Als Wert für R_{Ohm} wird der Widerstand der reinen Kollektormaterialien verwendet. Die Zunahme von R_{Ohm} durch die Bildung von Passivierungsschichten wird somit vernachlässigt (siehe Kapitel 5.5).

4.2.3.1 Bewertung der Leistungsdichte

Die Bewertung von Kollektormaterialien hinsichtlich der Leistungsdichte erfolgt auf Basis der Verlustleistung, die am Stromkollektor abfällt. Diese ist in Abbildung 71 für die Kollektorschichten in einer kommerziellen LiB mit 40 Ah in Abhängigkeit von der Stromstärke skizziert (siehe Tabelle 52). Nach Kim et al. ist die Stromdichte in den Kollektorschichten in guter Näherung gleichverteilt¹⁹⁵. Die Berechnung basiert dementsprechend auf einer Parallelschaltung der 18 Anoden- ($\sigma(\text{Cu}) = 59,5 \text{ MS/m}$) und Kathodenkollektorschichten ($\sigma(\text{Al}) = 37,7 \text{ MS/m}$). Zum Vergleich ist die Verlustleistung der LiB nach Datenblatt eingezeichnet¹⁹⁶.

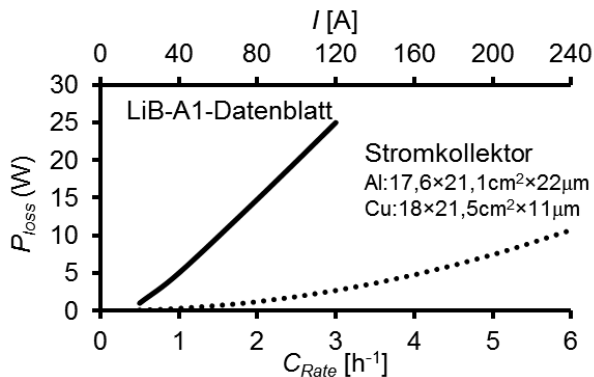


Abbildung 71: Verlustleistung der kommerziellen LiB-A1 nach Datenblatt (—) und der Stromkollektorschichten nach Berechnung (···).

Demnach ist der Wirkungsgradverlust an den Stromkollektoren insbesondere bei hohen Strömen nicht zu vernachlässigen. Geht man von einem Batteriegesamtwirkungsgrad nach

Datenblatt von etwa 95 % bei einer Entladungsrate von 2 C (80 A) bei Raumtemperatur aus, macht der Verlustleistungsanteil der Stromkollektoren mit etwa 1 W 6,7 % der Gesamtverlustleistung der LiB aus.

Die verschiedenen in Frage kommenden Kollektormaterialien können entsprechend anhand der jeweiligen elektronischen Leitfähigkeiten mittels der Verlustleistung, die von der spezifischen Stromstärke C_{Rate} abhängt, bewertet werden. Diese sind für verschiedene Materialien in Abbildung 72 skizziert. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Materialien als Anoden- und Kathoden-kollektoren in der LiB des Typs A1 verbaut sind. Es wird deutlich, dass sich die Verlustleistungen der Materialien signifikant unterscheiden. Entsprechend der elektronischen Leitfähigkeiten nehmen die Verlustleistungen in der folgenden Reihenfolge zu: Cu < Al < Cr < Ti < Edelstahl (SS304) < Single walled Carbon Nanotubes (SwCNTs).

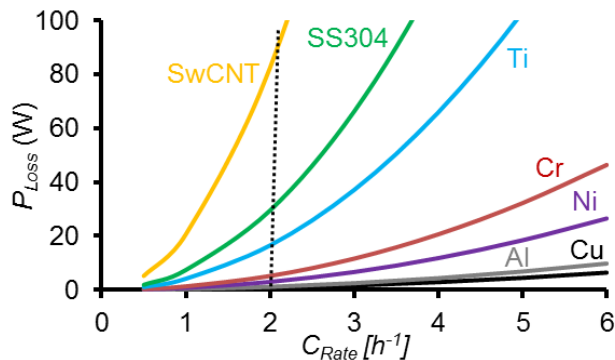


Abbildung 72: Berechnete Verlustleistungen für verschiedene Kollektormaterialien in einer LiB mit 40 Ah des Typs A1: Kupfer (—), Aluminium (—), Nickel (—), Chrom (—), Titan (—), Edelstahl (SS304, —) und Single walled Carbon Nanotubes (SwCNT, —).

Die Leistungsdichte wird auf Grundlage des Wertes der Verlustleistung bei einer Strombelastung von 2C in der LiB-A1 bewertet. Die Skala wird dabei von dem Wert für Cu $P_{loss}(Cu) = 0,7 \text{ W}$ (10) bis zum Wert für Graphit $P_{loss}(SwCNT) = 82 \text{ W}$ (1) gewählt (siehe Abbildung 73). Demnach ist der Einsatz von metallischen Stromkollektor-materialien wesentlich erfolgversprechender, um hohe Leistungsdichten in LiBs zu generieren. Edelstahl und Titan schneiden ebenfalls schlechter ab als die besser leitfähigeren Metalle Cr, Ni, Al und Cu.

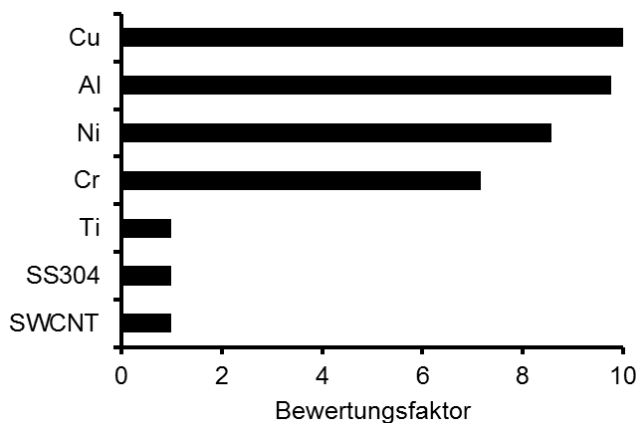


Abbildung 73: Bewertungsfaktor der Leistungsdichte für ausgewählte Stromkollektormaterialien.

4.3 Lebensdauer

Lithiumionenbatterien (LiBs) altern durch die Abnahme der verfügbaren Energie E und Leistung P der Zellen. Die Leistung nimmt dabei mit zunehmendem Innenwiderstands R ab. Dies wird durch den Zusammenhang zwischen Verlustleistung P_{loss} und angelegter Stromstärke I in Gl. 52 deutlich.

$$P_{loss} = \int_{t=0}^T \eta(t) I(t) dt = RI^2 \quad \text{Gl. 52}$$

P_{loss} : Verlustleistung [W], η : Spannungsabfall [V], t : Betrachtungsperiode [s]

Die verfügbare Energie E nimmt entsprechend Gl. 53 mit abnehmender zyklisierbarer Aktivmaterialstoffmenge n und abnehmender mittlerer Nennspannung U ab. Die Nennspannung sinkt, da, wie ausführlicher im Kapitel 2 erläutert, ein erhöhter Zellinnenwiderstand R zu einem erhöhten Spannungsabfall führt.

$$E = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} q d\varphi \approx Q \cdot U = It \cdot U = nzF \cdot U \quad \text{Gl. 53}$$

Q, q : Ladungsmenge [Ah], φ : Potentialdifferenz [V], U : mittlere Nennspannung [V], t : Entlade- bzw. Ladezeit [s], n : Aktivmaterialstoffmenge [mol], F : Faradaykonstante [C/mol]

Die Alterung von LiBs kann dementsprechend durch die Parameter Innenwiderstand R und Kapazität Q überwacht werden. Für den „Gesundheitszustand“ SoH (engl.: State of Health) existiert keine einheitliche Definition. Im Folgenden wird das Verhältnis von Q beziehungsweise R zum Zeitpunkt t zu den jeweiligen ursprünglichen Werten der neuen LiB zum Zeitpunkt t_0 verwendet. Die Referenzen $Q(t_0)$ und $R(t_0)$ sind die jeweiligen Werte der ungealterten Batterie bei Raumtemperatur nach der Bildung von Passivierungsschichten an Anode und Kathode in den ersten Zyklen. Wie ausführlicher im Kapitel 5.2.1 beschrieben, werden in den ersten Zyklen irreversible Reaktionen beobachtet, die zur Bildung einer anodenseitigen Solid Electrolyte Interface SEI¹⁹⁷ und einer kathodenseitigen SEI führen¹⁹⁸. Demnach entwickelt sich die Kapazität entsprechend Gl. 54.

$$\begin{aligned} Q(t) &= Q(t_0) + \Delta Q(t) \\ Q_{loss}(t) &= \left| \frac{\Delta Q(t)}{Q(t_0)} \right| \\ SoH_Q(t) &= \frac{Q(t)}{Q(t_0)} \end{aligned} \quad \text{Gl. 54}$$

Dabei dienen in der Regel entweder $Q_{loss}(t)$ oder $SoH_Q(t)$ zur Beschreibung der Entwicklung der Kapazität Q . Für den Innenwiderstand R erhält man entsprechend die in Gl. 55 aufgestellten Zusammenhänge.

$$\begin{aligned} R(t) &= R(t_0) + \Delta R(t) \\ R_{loss}(t) &= \left| \frac{\Delta R(t)}{R(t_0)} \right| \\ SoH_R(t) &= \frac{R(t)}{R(t_0)} \end{aligned} \quad \text{Gl. 55}$$

In der Regel wird R bei einem Ladungszustand von 100 % und Raumtemperatur betrachtet. Das Lebensende einer LiB wird normalerweise mit 80 % der Referenzkapazität $Q(t_0)$ ($SoH_Q = 0,8$), der Verdopplung des Referenzinnenwiderstands $R(t_0)$ ($SoH_R = 2$) oder 95 % des ursprünglichen Coulombwirkungsgrades bei Raumtemperatur und einer Rate von 1 C definiert¹⁹⁹. Die Kapazität $Q(t_0)$ wird durch folgende Ursachen reduziert²⁰⁰:

- Die Li-Kapazität der Elektroden nimmt ab, da die Aktivmaterialien durch Auflösen im Elektrolyten, Kontaktverlust, irreversiblen Nebenreaktionen oder Phasenumwandlungen abgebaut werden.
- Aktive Li-äquivalente werden in irreversiblen Nebenreaktionen verbraucht.
- Der Innenwiderstand der LiB steigt. Dies hängt damit zusammen, dass aufgrund der R -Abhängigkeit des Überpotentials die Entlade- beziehungsweise Ladeschlussspannung erreicht werden bevor sich der entsprechende thermodynamische SoC eingestellt hat. So hat, wie beispielsweise von Dubarry et al. beschrieben, die vom Polarisationswiderstand abhängige Unterladung beziehungsweise Unterentladung einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf die Entwicklung von SoH_Q (5,5 % bei $C/2$)²⁰¹.

Der Innenwiderstand in LiBs setzt sich aus den Anteilen der reinen Komponenten und den jeweiligen Übergangswiderständen zusammen¹⁰¹. Der Widerstand R wird durch folgende Ursache erhöht:

- auf Anode oder Kathode entstehen und wachsen Passivschichten,
- innerhalb der Elektrodenkomposite kommt es zu Kontaktverlusten, zwischen Elektrode und Separator oder zwischen Elektrode und Kollektor, aufgrund von mechanischen Effekten während der Zyklisierung oder Lagerung,
- irreversible Phasenumwandlungen,
- Kationenumordnung in den Aktivelektrodenmaterialien.

Allgemeiner Zusammenhang für die Alterung

Die grundlegenden Einflüsse auf Alterungsphänomene sind in Abbildung 74 skizziert. Es kann dabei zwischen der zyklischen und der kalendarischen Alterung unterschieden werden. Die kalendarische Alterung setzt bei Lagerung ein und wird in einer Lagerzeit (t_{kal}) in Monaten angegeben. Folgende Faktoren beeinflussen t_{kal} :

- die Temperatur,
- die jeweilige Zellchemie,
- die Materialpräparation,
- der Ladungszustand SoC in %. Dabei müssen, wie in Kapitel 4.3.2.3 beschrieben, die Potentiallagen der Einzelelektroden mit berücksichtigt werden.

Die zyklische Lebensdauer wird in der Anzahl der durchlaufenen Nennkapazitätsdurchsätze N_{Zykl} angegeben. Alternativ kann die durchgesetzte Ladungsmenge Ah herangezogen werden. Neben den thermischen und elektrochemischen Ursachen, die für die kalendarische Alterung maßgeblich sind, müssen ebenfalls mechanische Zusammenhänge herangezogen werden. Lithiumionenbatterien altern bei der Zyklisierung in Abhängigkeit von:

- der Temperatur,
- der jeweiligen Zellchemie,
- der Materialpräparation,
- dem mittleren SoC [%] der während der Zyklisierung anliegt,
- der Zyklentiefe (engl.: Depth of Discharge, DoD [%]),
- der Rate der Ladung und Entladung (C_{Rate} , [h^{-1}]),
- der Bauform der Zellen,
- des Volumeneffekts der Elektroden (siehe Kapitel 4.3.5).

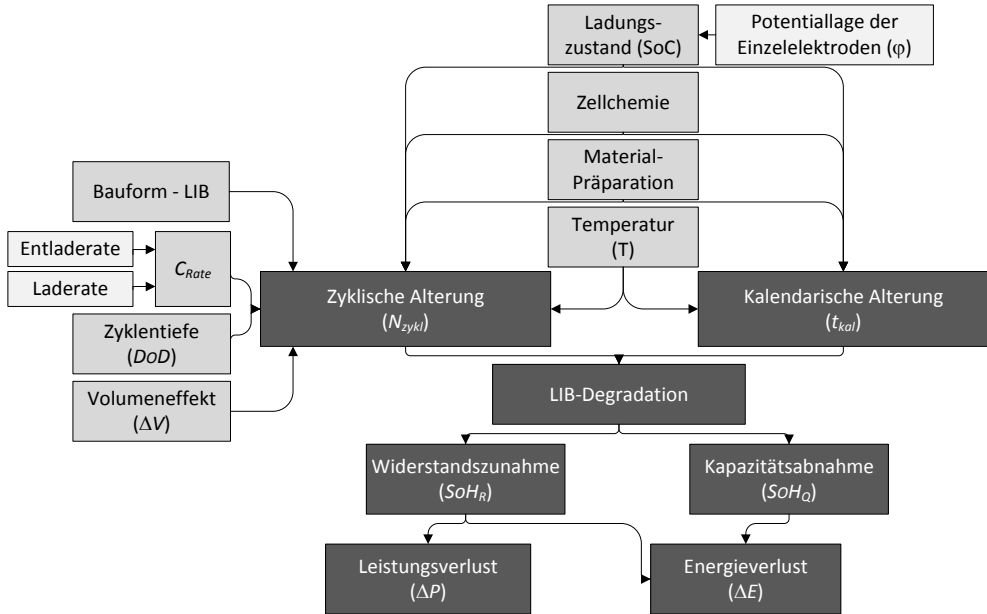


Abbildung 74: Übersicht der Einflüsse auf Alterungsphänomene in LiBs.

Die Abhängigkeit der beiden Alterungsphänomene von diesen Parametern wird in den Kapiteln 4.3.1, 4.3.2 und 4.3.3 hergeleitet. Da in einer realen Applikation neben der eigentlichen Zyklierung auch Perioden ohne Stromfluss auftreten, müssen in einer ganzheitlichen Betrachtung der Alterung in LiBs beide Anteile berücksichtigt werden. Gl. 56 und Gl. 57 geben eine Übersicht über die zu berücksichtigenden Größen für die Entwicklung von $R(t)$ und $Q(t)$.

$$\begin{aligned}
 R(t) &= R(t_0) + \Delta R_{kal}(t) + \Delta R_{zykl}(t) \\
 \Delta R_{kal}(t) &= f(SOC, t, T) \\
 \Delta R_{zykl}(t) &= f(N_{Zykl}, T, SOC, DOD, C_{Rate})
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 56}$$

$$\begin{aligned}
 Q(t) &= Q(t_0) + \Delta Q_{kal}(t) + \Delta Q_{zykl}(t) \\
 \Delta Q_{kal}(t) &= f(t, T, SOC) \\
 \Delta Q_{zykl}(t) &= f(N_{Zykl}, T, SOC, DOD, C_{Rate})
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 57}$$

Die Aufstellung eines solchen Zusammenhanges ist extrem kompliziert und wurde bislang noch nicht durchgeführt. Auch Modellierungen, welche die kalendarische und zyklische Alterung gemeinsam betrachten, sind zurzeit noch nicht bekannt. Aus diesem Grund muss die Beschreibung der Degradation in realen Applikationen neben dem eigentlichen Lastprofil immer auch die Bedingungen von Lagerzeiten beinhalten. Da kommerzielle Zellen bis zur Auslieferung an den Endkunden im Mittel zudem etwa ein Jahr lang undefiniert lagern, erhält die Vorgeschichte ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

Wie aus diesen Überlegungen hervorgeht, müssen die Werte für die Kapazität und des Innenwiderstands stark von der Art der Messung abhängig sein. Je nach Anwendung der Batterie werden, wie in Tabelle 18 veranschaulicht, unterschiedliche Testzyklen zur Bestimmung der Daten herangezogen. Die Messungen unterscheiden sich vor allem im

Entlade- und Ladestrom und der Zyklentiefe *DoD*. Im Falle von Eintrag 1 und 3 erfolgt bei jeder Messung eine definierte Temperierung der Zellen. Dies ist insbesondere aufgrund der Temperaturabhängigkeit von *R* erforderlich.

Tabelle 18: Testprozeduren für die *SoH*-Bestimmung von LiBs

Anwendung		Prozedur
1	Plug-In Hybrid EV - PHEV ²⁰²	<ul style="list-style-type: none"> • 30°C/8h • Entladen / 4,5C / 10 %DoD • Laden / 3,3C / 10 %DoD • 10 Zyklen
2	Hybrid-EV und EV ¹⁰¹	<ul style="list-style-type: none"> • Entladen / 1C / 100 %DoD • Laden / 1C + const. U / 100 %DoD
3	Hybrid-EV ²⁰³⁻²⁰⁴	<ul style="list-style-type: none"> • 25°C • Entladen / 0,1C / 100 %DoD • Laden • Entladepuls / 5C / 18s – Warten / 32s – Ladepuls / 3,75C / 10s

4.3.1 Einfluss der Zellchemie

Es spielen Degradationsphänomene der Anode, der Kathode, der Passivkomponenten und des Elektrolyten eine Rolle für die Alterung in LiBs. In Abbildung 75 sind die Einflussfaktoren auf die Degradation der Einzelkomponenten mit den jeweiligen ausschlaggebenden Materialkennwerten skizziert. Alle Prozesse treten sowohl bei kalendarischer als auch bei zyklischer Belastung der Zellen auf.

Alterung in der Anode

Die Degradation des Anodenaktivmaterials ist vor allem durch die Bildung der Solid Electrolyte Interface SEI (Abbildung 75, Anode-1), resultierend aus der irreversiblen Umsetzung des Elektrolyten an der Oberfläche des Anodenaktivmaterials in den ersten Zyklen, sowie das weitere Wachstum der SEI während der Lagerung oder Zyklierung der Zellen bedingt. Für diesen Prozess ist die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gegenüber Reduktion (φ_{Red}) ausschlaggebend (siehe auch Kapitel 5.2.1). Die Formierung und das Wachstum der SEI führen zu einer Erhöhung von SoH_R und einer Erniedrigung von SoH_Q .

Die thermisch initiierte Auflösung der SEI (Abbildung 75, Anode-2) führt dazu, dass auf dem freigelegten Aktivmaterial eine neue SEI gebildet wird, und so Li und Anodenaktivmaterial verbraucht werden. Daher kommt es zu einer Verringerung von SoH_Q . Wie im Kapitel 4.4 näher erläutert, gibt die Onsettemperatur der thermischen Zersetzung der LiB (T_{Onset}) einen Hinweis auf eine mögliche Auflösung der SEI.

Die Cointerkalation von Solvensmolekülen in Graphitschichten (Abbildung 75, Anode-3) und die anschließende Oxidation des Lösungsmittels unter Gasbildung und der Delamination des Graphits tritt stark abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel und von der Art der gebildeten SEI auf und hat eine Verringerung von SoH_Q zur Folge. Sie wird insbesondere beim Einsatz von Propylencarbonat ohne Additive beobachtet²⁰⁵.

Die Abscheidung von Li (Abbildung 75, Anode-4) führt dazu, dass auf der gebildeten, stark reaktiven Oberfläche eine neue SEI entsteht. Daraus resultieren der Verlust von Li-Aktivmaterial und daher eine Verringerung von SoH_Q . Weiterhin können Sicherheitsprobleme durch die Bildung von Li-Dendriten auftreten. Das Anodenpotential (φ_{Anode}) ist für diesen

Prozess entscheidend. Liegt dieses bei weniger als 0,1 V vs Li/Li⁺, so kann es durch Zyklisierung bei niedrigen Temperaturen oder hohen Stromdichten zur Li-Abscheidung kommen (siehe Kapitel 4.4.2).

Alterung in der Kathode

Die Bildung einer SEI auf der Kathode (Abbildung 75, Kathode-1) erfolgt bei der Reaktion des Elektrolyten auf der Oberfläche des Kathodenmaterials in den ersten Zyklen. Wie für diverse Materialien gezeigt, wächst die Schicht bei Lagerung und Zyklisierung¹⁰¹ und hat die Zunahme von SoH_R und die Abnahme von SoH_Q zur Folge. Die Stabilität des Elektrolyten gegenüber Oxidation (φ_{Ox}) ist der ausschlaggebende Kennwert für diesen Parameter.

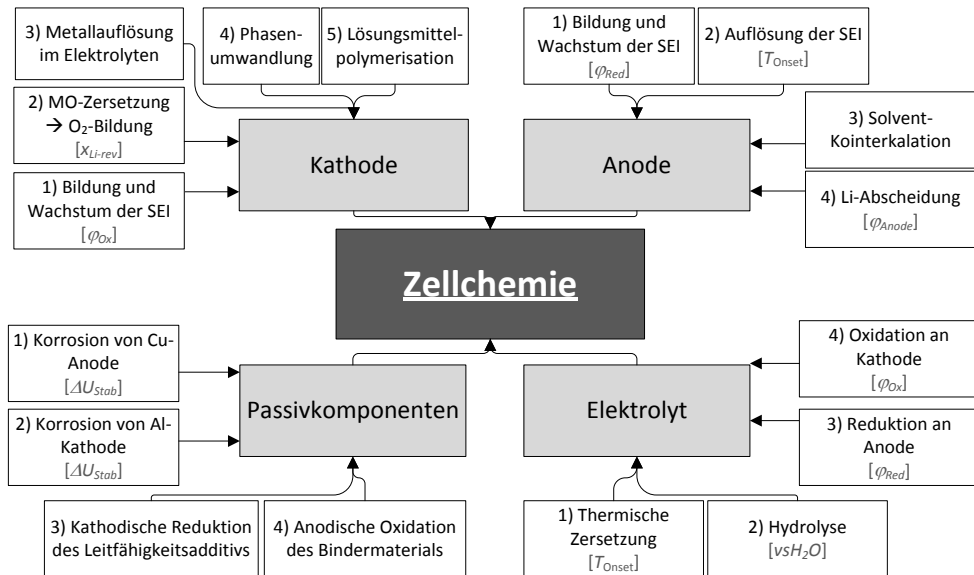
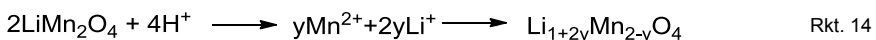


Abbildung 75: Übersicht der Einflussfaktoren auf den Parameter Zellchemie für die Degradation von LiBs.

Für bestimmte Materialien tritt bei Überladung beziehungsweise Überhitzung eine Zersetzung der Übergangsmetallverbindung auf (Abbildung 75, Kathode-2)²⁰⁶. Der im Kapitel 4.4 näher erläuterte Aspekt wird durch die elektrochemische Stabilität des Materials bestimmt und hat vor allem Auswirkungen auf SoH_Q . Die elektrochemische Stabilität wird durch den elektrochemischen Stabilitätsbereich des reinen Kathodenmaterials bei Raumtemperatur definiert. Dabei dient der maximal nutzbare Lithierungsgrad (x_{Li-rev}) zur Erfassung des Stabilitätsbereichs des jeweiligen Materials.

Sowohl für Interkalations- (LiMn₂O₄, siehe Rkt. 14)²⁰⁷ als auch für Konversionskathodenmaterialien (Li_xS)²⁰⁸ sind Auflösungsprozesse dokumentiert (Abbildung 75, Kathode-3).

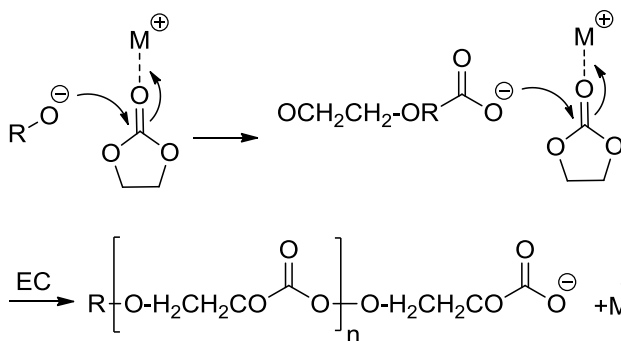


Das Metallion oder Sulfid scheidet sich anschließend gemäß Rkt. 15 an der Anode ab. Dies kann zu Kurzschlüssen und verstärkter Alterung durch eine Abnahme von SoH_Q führen.



Lagern sich die Übergangsmetallionen auf Zwischengitterplätze um, kommt es zu Phasenumwandlungen in den Elektrodenmaterialien (Abbildung 75, Kathode-4). In der Folge erhöht sich SoH_R und erniedrigt sich SoH_Q . Der Prozess tritt vor allem in Ni basierten Schichtoxiden auf¹⁹⁸.

Metalloxide und Fluoride können die Polymerisation des Lösungsmittels initiieren, welche entsprechend des Eintrags Kathode-5 in Abbildung 75 einen zusätzlichen Degradationsprozess an der Kathode darstellt. Er ist in Rkt. 16 beispielhaft für die ringöffnende, kationische Polymerisation von Ethylencarbonat skizziert. In der Folge bilden sich Polymerschichten auf den Aktivelektrodenmaterialien, SoH_Q wird erniedrigt und SoH_R erhöht. Bei der Zersetzung der Metalloxide werden weiterhin teilweise für die Elektrolytdegradation katalytisch aktive Spezies gebildet. Beispielsweise wird von $Li_{0,2}NiO_2$ die Oxidation von Ethylencarbonat katalysiert²⁰⁹.



Jahn-Teller-Effekt

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt die energetische Anordnung der d-Orbitale des Übergangsmetallatoms in einer Verbindung und die stereochemischen Auswirkungen auf die Liganden. Die nicht-bindenden Elektronen in den d-Orbitalen des Metalls und die bindenden Elektronenpaare, die die Liganden bereitstellen, stoßen sich elektrostatisch ab. Wie in Abbildung 76 verdeutlicht, werden in einer idealen oktaedrischen Koordination die d-Orbitale zwischen den Achsen d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} , auf denen die Bindungen zwischen Zentralatom und Liganden zustande kommen, energetisch gleichmäßig abgesenkt. Sie weisen eine t_{2g} -Symmetrie auf und sind entartet. Die auf den Achsen liegenden d-Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ werden dagegen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zu den bindenden Orbitalen energetisch angehoben. Sie haben eine e_g -Symmetrie und sind ebenfalls entartet. Der Energieunterschied zwischen t_{2g} - und e_g -Orbitalen beträgt Δ_O , der davon abhängt wie stark die bindenden Orbitale die d-Orbitale beeinflussen. Je nach Besetzung der verschiedenen d-Orbitale durch die d-Elektronen des Zentralatoms ergibt sich ein Energiegewinn, der auch als Ligandenfeldstabilisierungsenergie bezeichnet wird. Werden die e_g -Orbitale ungleichmäßig besetzt, zum Beispiel in einer d^4 high-spin, d^7 -low-spin oder d^9 Elektronenkonfiguration, kann durch Dehnung oder Stauchung des idealen Oktaeders ein zusätzlicher Energiegewinn erhalten werden. In der Regel verlängern Liganden in z-Richtung die Bindungslänge und es kommt zu einer Dehnung des Oktaeders. Folglich verlieren die t_{2g} - und e_g -Orbitale ihre Entartung und die Orbitale mit z-Anteil d_{xz} , d_{yz} und d_{z^2} werden energetisch abgesenkt, während das $d_{x^2-y^2}$ - und das d_{xy} -Orbital energetisch angehoben werden (siehe auch Abbildung 76). Der resultierende Energiegewinn wird als Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie bezeichnet.

In Elektrodenmaterialien, die die beschriebenen Bindungsverhältnisse aufweisen, kann es durch den Effekt dazu kommen, dass sich die Kristallgitter verzerren, dass

Phasenumwandlungen auftreten oder dass sich Übergangsmetallionen umlagern. Auswirkungen treten insbesondere für $Mn^{III}(d^4)$ - und $Ni^{III}(d^7)$ -haltige Materialien auf.

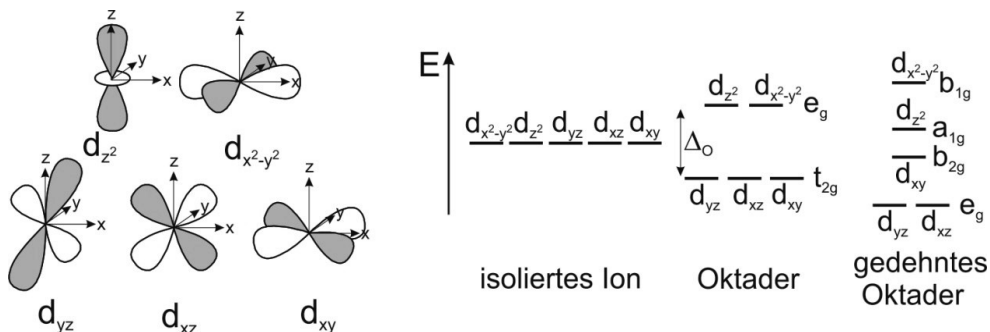


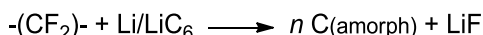
Abbildung 76: Links: Symmetrie der d-Orbitale des Übergangsmetalls. Rechts: Energiediagramm der d-Orbitale des Übergangsmetalls mit unterschiedlichen Ligandenfeldgeometrien.

Degradation von Passivkomponenten

Wie im Kapitel 5.5 erläutert, tragen die Korrosion des Stromkollektors an der Anode (Abbildung 75, Passivkomponenten-1) und an der Kathode (Abbildung 75, Passivkomponenten-2) signifikant zur Degradation der Passivkomponenten bei. Welche Anteile diese an der Gesamtdegradation von kommerziellen LiBs haben, ist bislang noch nicht hinreichend untersucht worden. Die Korrosionsstabilitäten der Kollektormaterialien (ΔU_{Stab}) beim Potential der jeweiligen Elektroden im verwendeten Elektrolyten sind Einflussfaktoren, um die Stabilität zu quantifizieren. Der Abbau ist dementsprechend abhängig von der Zellchemie sowie dem SoC und erhöht den SoH_R .

Des Weiteren trägt die Nebenreaktion des Leitfähigkeitsadditivs im Kathodenkomposit zur Alterung bei (Abbildung 75, Passivkomponenten-3)^{117(pp267-275)}. Dabei ist das Stabilitätsfenster des Additivs im Zusammenhang mit der Potentiallage der Kathode entscheidend.

Zusätzlich oxidiert das Bindermaterial an der Anode (Abbildung 75, Passivkomponenten-4). So zeigten unter anderen Spotnitz et al., dass graphitanodenseitig bei hohen SoCs Reaktionen mit dem Binder auftreten (siehe Rkt. 17)⁶¹. Auch hier ist der Anteil an der Gesamtdegradation nicht klar dargelegt.



Rkt. 17

Degradation des Elektrolyten

Wie im Kapitel 5.4 näher beschrieben, trägt die thermisch initiierte Zersetzung des reinen Elektrolytsystems zur Alterung bei (Abbildung 75, Elektrolyt-1)¹¹⁹. Dabei ist die thermische Stabilität des Elektrolyten gegenüber den Elektroden ausschlaggebend (T_{Onset}).

Weiterhin ist die Stabilität gegenüber Hydrolyse ($vs H_2O$, Abbildung 75, Elektrolyt-2) ein Indikator für die Neigung des Elektrolyten, reaktive Hydrolyseprodukte zu bilden, die zu weiteren Degradationsreaktionen führen¹⁶⁰.

Die elektrochemische Stabilität des Elektrolytsystems gegenüber Reduktion an der Anode (φ_{Red} , Abbildung 75, Elektrolyt-3) und Oxidation an der Kathode (φ_{Ox} , Abbildung 75, Elektrolyt-3) sind weitere Faktoren, welche die Alterung signifikant beeinflussen. Alle Effekte führen zu einer Erhöhung des Zellinnenwiderstands (SoH_R).

In diesem Zusammenhang ist auch die Reinheit der eingesetzten Materialien relevant^{117(pp267-275)}.

Dominierende Effekte für den Parameter Zellchemie

Alterungsstudien zur kalendarischen oder zyklischen Degradation von Lithiumionenbatterien beschreiben entweder die Bildung einer Oberflächenschicht (SEI) beziehungsweise deren Wachstum an der Anode oder an der Kathode als dominierend für die Entwicklung der Zellkapazität SoH_Q und des Innenwiderstands SoH_R . Während Ramadass et al. die Entwicklung der SEI an der Anode als limitierend ansehen²⁰⁰, werden unter anderem von Wright und Ozawa die Deckschichten an der Kathode als dominierend für die Zunahme des Zellwiderstandes beziehungsweise für die Abnahme der Kapazität angesehen^{101, 210}. Eine genauere Betrachtung der Literatur lässt den Schluss zu, dass je nach Elektrodenchemie und jeweiligem Elektrolyten der Abbau an unterschiedlichen Elektroden dominiert. Ausschlaggebend sind die intrinsische Stabilität der reinen Materialien sowie die Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten.

Untersuchungen zur kalendarischen Alterung an LiBs mit Lithiumtitanatanoden (LTO, $Li_4Ti_5O_{12}$) und verschiedenen Kathodenmaterialien²¹¹ ergeben, dass der Abbau an der Kathode dominiert. Mit einer Lithiumeisenphosphatkathode (LFP, $LiFePO_4$) zeigt sich, dass der Abbau des Anodenmaterials ausschlaggebend ist²¹². Die Ursache liegt in der jeweils besonderen Stabilität der verwendeten Elektrode. LTO beziehungsweise LFP zeigen gegenüber den üblichen Elektrolytsystemen auf Basis organischer Lösungsmittel (EC/EMC/LiPF₆, et cetera) eine besonders geringe Degradation.

Bei Veränderung des Aufbaus der Passivierungsschicht durch Zugabe von Elektrolytadditiven²¹³ oder Beschichtung der Aktivmaterialien²¹⁴ konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass sich die Abbaurate verändert. Dies bestätigt den dominierenden Effekt der Entwicklung von Anoden- und oder Kathoden-SEI auf die Degradation in LiBs.

Dementsprechend können in erster Näherung die folgenden Parameter herangezogen werden, um den Einfluss der Zellchemie auf das Alterungsverhalten in LiBs zu quantifizieren:

- der elektrochemische Stabilitätsbereich des Elektrolyten aufgeteilt in das Oxidations- (φ_{Ox}) und Reduktionspotential (φ_{Red}),
- die Nennspannung der Anode und der Kathode gegenüber Li im Zusammenhang mit dem Stabilitätsbereich des Elektrolyten geben Auskunft über das Ausmaß der Formierung von Oberflächenschichten,
- der maximal nutzbare Lithierungsgrad (x_{Li-rev}) ist ein Kennwert um den Stabilitätsbereich von Kathodenmaterialien zu erfassen.

4.3.2 Kalendarische Alterung

Während der Lagerung erniedrigt sich die Kapazität der Batterie durch Selbstentladung. Diese kann in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil zerlegt werden. Typische Werte für die Selbstentladung von LiBs bei Raumtemperatur betragen 5 % in den ersten 24 h nach der Aufladung und anschließend 2-3 % pro Monat. Die reversible Entladung der Batterie wird zum einen durch eine mangelnde Isolierung der Zellkomponenten und dadurch verursachte, kleine Kurzschlussströme verursacht. Diese treten wahrscheinlich an der Batteriehülle, dem Schutzventil und den äußeren Verbindungen auf, konnten jedoch noch nicht separat charakterisiert werden. Zusätzlich können zum anderen Redoxshuttle-artige Mechanismen zur reversiblen Selbstentladung führen¹⁹⁴. Der irreversible Anteil stellt die kalendarische Alterung dar.

4.3.2.1 Einfluss der Lagerzeit

In Gl. 58 ist der Zusammenhang der Alterung (SoH_Q und SoH_R) mit der Lagerzeit (t) verdeutlicht:

$$\begin{aligned} SoH_Q(t) &\approx (t)^z \{z \approx 0,5\} \\ SoH_R(t) &\approx (t)^c \{c \approx 0,5\} \end{aligned} \quad \text{Gl. 58}$$

Die Exponenten c und z hängen von der Zellchemie ab und sind weitgehend unabhängig von der Temperatur und dem SoC. Es wird ein näherungsweise parabolischer Zusammenhang ($z, c \approx 0,5$) zwischen t und der kalendarischen Alterung in LiBs (SoH_Q , SoH_R) gefunden²⁰². Dies wird mit dem Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Alterung in Verbindung gebracht. Wie im Kapitel 4.3.1 beschrieben, ist das Wachstum von Passivschichten auf den Aktivelektrodenmaterialien der dominierende Schritt der Alterung in LiBs. Die Dicke der Schicht nimmt dabei analog zu Korrosionsprozessen an Metallen parabolisch mit der Zeit zu²¹⁵⁻²¹⁶.

4.3.2.2 Einfluss der Temperatur

In Lithiumionenbatterien werden arrheniusartige Zusammenhänge zwischen der Geschwindigkeit der Abbauprozesse und der Temperatur gefunden. Dies gilt in der Regel bis zu einer von der Zellchemie abhängigen Grenztemperatur, ab der sich der Abbaumechanismus und somit auch der funktionale Zusammenhang ändert. Diese liegt bei derzeitigen LiBs bei etwa 60²⁰² bis 70 °C¹⁰¹. Die Grenztemperatur hängt zusätzlich vom jeweiligen Ladungszustand SoC der Batterie ab¹⁰¹.

In Abbildung 77 ist der Verlauf des Gesundheitszustands für Widerstand SoH_R und Kapazität SoH_Q von kommerziellen 18650-LiBs mit $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}$ -Kathoden in Abhängigkeit von der Lagertemperatur (30 bis 60 °C) für verschiedene Lagerdauer bei einem SoC von 60 % auf Grundlage von Daten von Belt et al. ausgewertet²⁰². Der Entladungswiderstand (SoH_R , Abbildung 77-unten, gestrichelte Linien) und die Kapazität (SoH_Q , Abbildung 77-unten, durchgehende Linien), jeweils bezogen auf Relativwerte von eins, ändern sich exponentiell mit zunehmender Lagertemperatur. Im Allgemeinen wird der aus Gl. 58 entwickelte Zusammenhang in Gl. 59 angenommen, um die Abhängigkeit von SoH_Q von der Zeit und der Lagertemperatur T zu beschreiben.

$$SoH_Q(t, T) \approx -A \cdot t^z \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 59}$$

A: Konstante [$\sqrt[z]{\text{sec}}$], z : Exponent von t , E_A : Aktivierungsenergie [J/mol], R : Gaskonstante [J/mol K].

Entsprechend verhält es sich für den Verlauf von SoH_R in Gl. 60:

$$SoH_R(t, T) \approx +B \cdot t^c \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 60}$$

B : Konstante [$\sqrt[c]{\text{sec}}$], c : Exponent von t .

Dabei werden den Parametern E_A jeweils Aktivierungsenergien für die Alterung zugeordnet; zusammen mit dem Exponenten z und c geben sie Auskunft über den Mechanismus der Reaktion, die „Molekularität“.

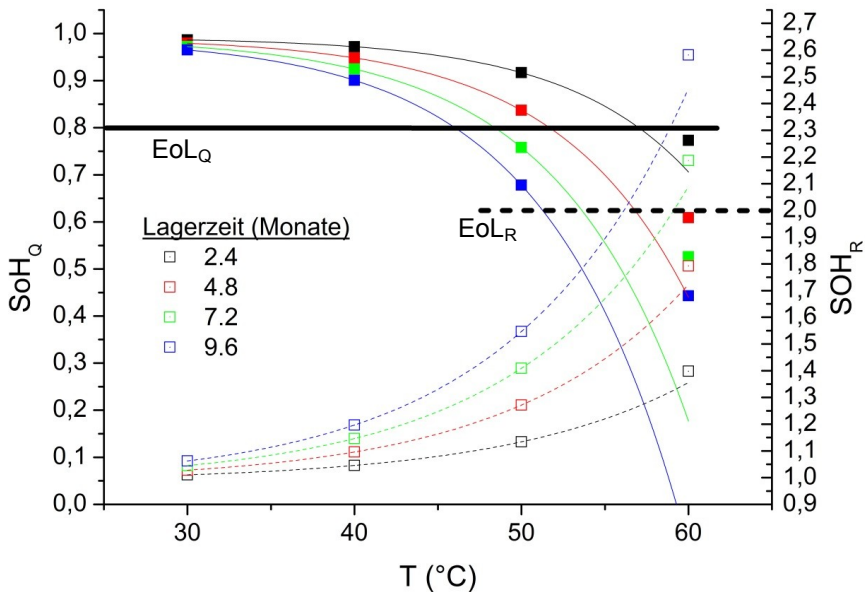


Abbildung 77: Kalendarische Alterung von kommerziellen 18650 NMC-LiBs. Durchgezogene Linien: SoH_Q in Abhängigkeit der Lagerzeit (t) und Lagertemperatur (T). Gestrichelte Linien: SoH_Q und SoH_R in Abhängigkeit der Lagerzeit (t) und Lagertemperatur (T). Daten aus ²⁰². EoL: Lebensende.

Für das in Abbildung 77 skizzierte Degradationsverhalten wird bei einer Lagertemperatur von 50 °C nach etwa 7 Monaten das Lebensendekriterium für SoH_Q (EoL_Q : $SoH_Q = 0,8$) erreicht. Es wird deutlich, dass die Werte oberhalb von 60 °C von den jeweiligen Näherungsfunktionen für SoH_R und SoH_Q abweichen. Dies wird auf eine Änderung des Degradationsmechanismus mit wechselnden dominierenden Prozessen für derzeitige Lithiumhexafluorophosphat basierte Elektrolyte zurückgeführt²¹⁷⁻²¹⁸. Der Gesundheitszustand des Widerstandes SoH_R nimmt stärker zu als erwartet, der Gesundheitszustand der Kapazität SoH_Q nimmt geringfügiger ab. Die Abweichung ist jeweils proportional zur Lagerzeit. Die Literatur begründet den Effekt nicht. Möglicherweise erhöht sich bei höheren Temperaturen der Dampfdruck des Lösungsmittels und erzeugt so zusätzliche Übergangswiderstände. Zusätzlich dazu könnte sich der Aufbau der Passivierungsschichten bei höheren Temperaturen verändern und so Einfluss auf den bulk-Widerstand der Schichten nehmen. So wiesen Andersson et al. nach, dass die Art der SEI-Bildung auf Graphitanoden stark temperaturabhängig erfolgt²¹⁹.

4.3.2.3 Einfluss des Ladungszustandes SoC

Ein allgemein gültiger, funktionaler Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Abbaus und dem Ladungszustand SoC konnte bislang für keine Zellchemie identifiziert werden. Es wird vielmehr darauf zurückgegriffen, für jeden SoC einen eigenen Zusammenhang zu bilden^{101, 202}. Im Allgemeinen wird angenommen, dass Lithiumbatterien mit hohen (> 90 %) und sehr niedrigen SoCs (< 10 %) am stärksten altern. Bei hohen SoCs hängt dies mit der Bildung von stark oxidierenden Übergangsmetallkationen zusammen (z.B.: Co^{IV} in Li_xCoO_2 ²¹⁰, Ni^{IV} in Li_xNiO_2 ^{220(pp37-43)} oder Mn^{IV} in LiMn_2O_4 ²²¹). Dies kann zum Abbau des bulk-Kathodenmaterials führen, wobei O_2 gebildet wird. Dieser reagiert oxidativ mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten²²². Außerdem werden die Reaktionen, die zur Bildung der Anoden-SEI beziehungsweise der Kathoden-SEI führen, bei erniedrigten Potentialen an der Anode¹⁹⁷ beziehungsweise erhöhten Potentialen an der Kathode beschleunigt⁶¹.

Bei Tiefentladung kann bei ausreichendem Ansteigen des anodenseitigen Potentials Cu-Auflösung auftreten²²³. Generell hat der SoC einen wesentlich geringeren Einfluss auf die kalendarische Alterung als die Temperatur oder die Lagerzeit und sollte immer dann berücksichtigt werden, sobald ein Abbauprozess abhängig von der Potentiallage an den Elektroden ist.

Die Gleichungen Gl. 59 und Gl. 60 müssen somit durch die Abhängigkeit vom SoC erweitert werden. Da die reale Lagerung selten konstante Werte für die Temperatur T oder den Ladungszustand SoC aufweist, muss die vollständige Alterungsfunktion eine Integralbildung über alle durchlaufene Zustände beinhalten:

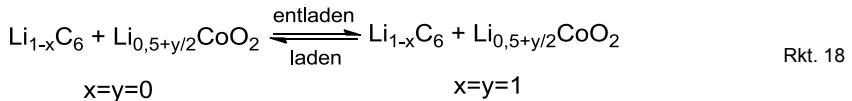
$$\Delta R_{kal}(t, T, SOC) = \iiint_{t, T, SOC} F_{R,t}(T, SOC) \times F_{R,T}(t, SOC) \times F_{R,SOC}(t, T) \quad \text{Gl. 61}$$

$$\Delta Q_{kal}(t, T, SOC) = \iiint_{t, T, SOC} F_{Q,t}(T, SOC) \times F_{Q,T}(t, SOC) \times F_{Q,SOC}(t, T) \quad \text{Gl. 62}$$

Die Modellierung für das reale Verhalten ist somit begrenzt möglich²²⁴⁻²²⁵. Es ist daher empfehlenswert, auf Daten aus realen Lastprofilen zurückzugreifen.

Einfluss der Potentiallage der Einzelelektroden

Das Redoxgleichgewicht in Lithiumionenbatterien mit Graphitanode ($\text{Li}_{1-x}\text{C}_6$) und Lithiumcobaltoxidkathode ($\text{Li}_{0,5+y/2}\text{CoO}_2$) wird gemäß der Reaktion in Rkt. 18 beschrieben.



Die Größen x und y beschreiben dabei den Li-Gehalt von Anode und Kathode im entladenen (rechts, $x = y = 1$) und geladenen (links, $x = y = 0$) Zustand. Wenn beide Elektroden ungealtert sind, weist das vollständig geladene Kathoden- beziehungsweise Anodenmaterial einen Li-Gehalt von 0,5 beziehungsweise 1 auf. Dies wird durch das Batteriemanagementsystem durch Kontrolle der Zellspannung zwischen 2,5 und 4,2 V geregelt.

Wie in Kapitel 4.3.1 dargelegt, tritt bei der Degradation von LiBs in der Regel ein dominierender Prozess an Anode oder Kathode auf. Je nachdem welcher Prozess die Alterung dominiert, werden entweder das Anodenaktivmaterial (C_6), das Kathodenaktivmaterial (LiCoO_2) oder Lithiumequivalente (Li) primär abgebaut. In der Folge ändern sich die Größen für x und y in Rkt. 18 während der Zyklisierung und vor allem beim Ende der

Entladung und der Ladung beim Erreichen der Entladeschlussspannung von 2,5 V und der Ladeschlussspannung von 4,2 V. Man kann dabei vereinfacht drei verschiedene Alterungsszenarien unterscheiden:

- 1) Es altert lediglich das Kathodenaktivmaterial LiCoO_2 ($\Delta n(\text{LiCoO}_2) = 0,5$), während die Stoffmenge an Li und C_6 konstant bleiben.

Für diesen Fall ist, wie in Abbildung 78 veranschaulicht, das anodenseitige Potential im geladenen Zustand gegenüber der unbeschädigten LiB (gestrichelte blaue Linie) angehoben ($x > 0$). Dies resultiert in einem erhöhten Kathodenpotential im geladenen Fall, um eine Ladeschlussspannung von 4,2 V zu erreichen. Dies hat einen erhöhten Co^{IV} -Anteil und somit eine verstärkte Alterung der Kathode zur Folge²¹⁰.

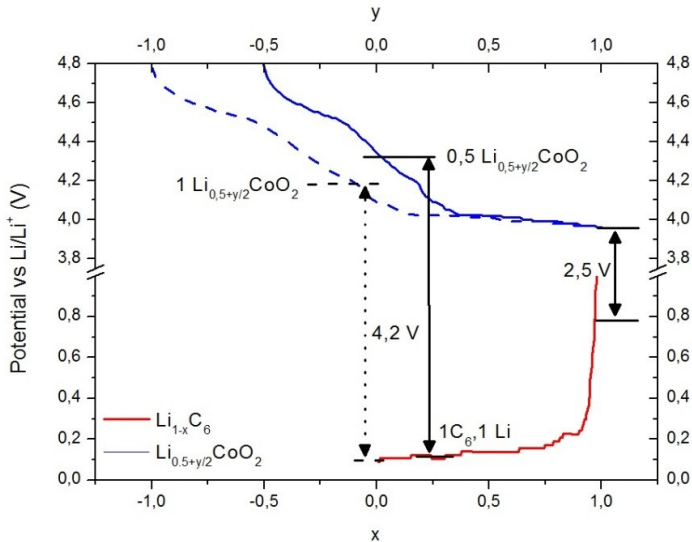


Abbildung 78: Potentialverlauf der Elektroden einer $\text{LiC}_6/\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ -LiB bei Zyklisierung mit gealtertem Kathodenaktivmaterial ($\Delta n(\text{Li}_x\text{CoO}_2) = 0,5$). Die Aktivmaterialien Graphit C_6 , Lithium Li sind nicht degradiert. Die Lithiumcobaltoxidstoffmenge ist um 50 % vermindert.

- 2) Im Fall 2) altert lediglich Lithium Li, während die Stoffmenge an Li_xCoO_2 und C_6 konstant bleiben.

Wie in Abbildung 79 skizziert, steigen beide Halbzellenpotentiale im geladenen Zustand im Vergleich zur ungealterten Zelle (gestrichelte rote Linie). Dies hat wie im Fall 1) Einfluss auf die Alterung der Kathode. Für die entladene Zelle steigen die Halbzellenpotentiale im Vergleich zur ungealterten LiB ebenfalls an. Dies kann Folgen auf die anodenseitige Auflösung von Cu haben.

- 3) Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass lediglich das Anodenaktivmaterial C_6 degradiert, während die Stoffmenge an Li und LiCoO_2 konstant bleiben.

In diesem Fall treten vernachlässigbare Einflüsse auf die Potentiallage der Elektroden auf.

Das beschriebene Problem tritt dadurch auf, dass der SoC einer LiB durch Ermittlung der Zellspannung der Batterie charakterisiert wird. Abhilfe könnte dementsprechend durch die Einführung einer von der Zellspannung der Batterie unabhängigen Ladekontrolle geschaffen werden. In diesem Zusammenhang stellte die Messung des Magnetfeldes ein mögliches Verfahren dar²²⁶.

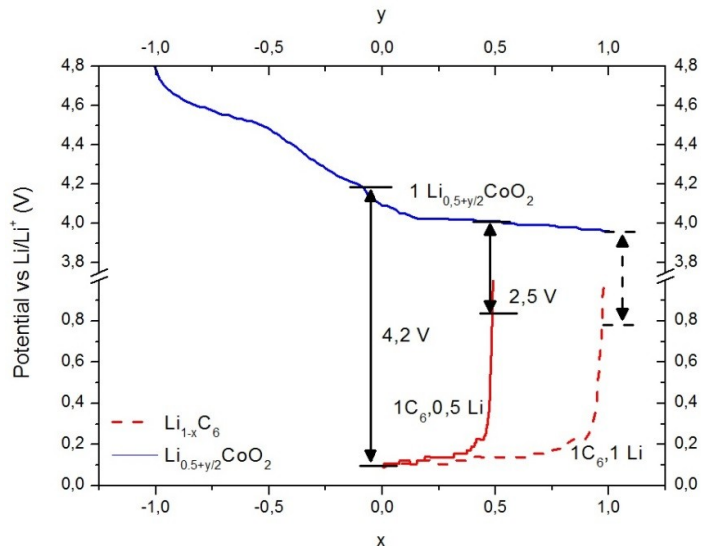


Abbildung 79: Potentialverlauf der Einzelelektroden einer $\text{LiC}_6/\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2\text{-LiB}$ bei Zyklisierung mit gealtertem Lithiummaterial ($\Delta n(\text{Li}) = 0,5$). Die Aktivmaterialien Graphit C_6 und Lithiumcobaltoxid sind nicht degradiert. Die Lithiumstoffmenge ist um 50 % vermindert.

4.3.3 Zyklische Alterung

4.3.3.1 Einfluss der Zyklenzahl

Die Anzahl der Nennkapazitätsdurchsätze N_{Zykl} wird durch das Produkt der durchlaufenen Zyklen n mit der jeweiligen Zyklientiefe DoD berechnet (Gl. 63). Bezogen auf die Referenzkapazität $Q(t_0)$ wird aus N_{Zykl} , wie in Gl. 64 dargelegt, die durchgesetzte Ladungsmenge Ah berechnet. Diese ist proportional zur durchlaufenen Zeit der Zyklisierung.

$$N_{Zykl} = DoD \cdot n \quad \text{Gl. 63}$$

$$Ah = DoD \cdot n \cdot Q(t_0) \quad \text{Gl. 64}$$

Wie für die kalendarische Lebensdauer (siehe Kapitel 4.3.2.1) wird ein annähernd parabolischer Zusammenhang zwischen dem Gesundheitszustand der Kapazität SoH_Q^{227} und des Widerstandes SoH_R^{101} mit der durchgesetzten Ladungsmenge Ah gefunden (Gl. 65).

$$\begin{aligned} SoH_Q &\approx (Ah)^z \{z \approx 0.5\} \\ SoH_R &\approx (Ah)^c \{c \approx 0.5\} \end{aligned} \quad \text{Gl. 65}$$

Dies wird ebenfalls mit der Kinetik des Wachstums von Passivschichten auf den Aktivmaterialien erklärt. Die Exponenten z und c sind abhängig von der Zellchemie und innerhalb eines Temperaturintervalls, in dem der Degradationsprozess unverändert bleibt, unabhängig von T oder dem SoC.

4.3.3.2 Einfluss der Temperatur

Wie für die kalendarische Alterung wird ein arrheniusförmiger Zusammenhang zwischen der Temperatur T und $SoH_Q^{200, 227}$ (siehe Gl. 66) und SoH_R^{101} (siehe Gl. 67) bei der Zyklisierung angenommen. Eine Temperaturerhöhung um 10 K führt etwa zu einer Halbierung der Lebensdauer in LiBs²²⁸⁻²²⁹.

$$\Delta Q_{Zykl}(Ah, T) \sim -A_Q \cdot e^{\frac{-E_{A,Q}}{RT}} (Ah)^z \quad \text{Gl. 66}$$

A_Q : Konstante [$\sqrt[3]{\text{sec}}$], Ah : umgesetzte Ladungsmenge, z : Exponent von Ah ,
 $E_{A,Q}$: Aktivierungsenergie [J/mol].

$$\Delta R_{Zykl}(Ah, T) \sim A_R \cdot e^{\frac{-E_{A,R}}{RT}} (Ah)^c \quad \text{Gl. 67}$$

A_R : Konstante [$\sqrt[3]{\text{sec}}$], c : Exponent von Ah , $E_{A,R}$: Aktivierungsenergie [J/mol].

Die Exponenten z und c des Faktors Ah geben Aufschluss über den Mechanismus der Degradation. Dieser bleibt über einen von einer unteren und oberen Grenztemperatur zwischen etwa 10 und 60 °C begrenzten Bereich konstant. Dies ist beispielhaft für die Alterung $\ln(Q_{\text{loss}})$ als Funktion der umgesetzten Ladungsmenge $\ln(Ah)$ für die zyklische Alterung einer kommerziellen Lithiumeisenphosphat basierten LiB in Abbildung 80 dargestellt. Der Temperaturbereich hängt dabei stark von der jeweiligen Zellchemie ab.

In Folge der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R nimmt bei niedrigen Temperaturen ($T < 0$ °C) und erhöhten Stromdichten das Überpotential zu. Bei hohen

Ladungszuständen kann es demnach anodenseitig bei der Ladung zur Li-Abscheidung auf Graphitanoden kommen. Zusätzlich spielt dabei die niedrige und Li-konzentrationsabhängige Diffusivität von Li^+ in Graphit eine Rolle²³⁰. Daraus resultiert Li-Verlust (Δn_{Li}) aufgrund von Reaktionen mit dem Elektrolyten sowie Sicherheitsprobleme durch Dendritenbildung (siehe Kapitel 4.4).

Bei hohen Temperaturen kann es zur verstärkten Auflösung des Kathodenaktivmaterials kommen, wie es etwa Amine et al. für LiFePO_4 ²¹⁷ und Walz et al. für LiMn_2O_4 ²³¹ gezeigt haben. Dabei werden Fe^{2+} beziehungsweise Mn^{2+} im Elektrolyten gelöst. Außerdem können sich gebildete Anoden- und Kathodenpassivschichten auflösen²³². Hauptsächlich spielt die erhöhte Rate der Elektrolytdekomposition in herkömmlichen Systemen, die auf Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 basieren, eine Rolle. LiPF_6 ist im verwendeten Carbonat ab 60 °C instabil¹¹⁹.

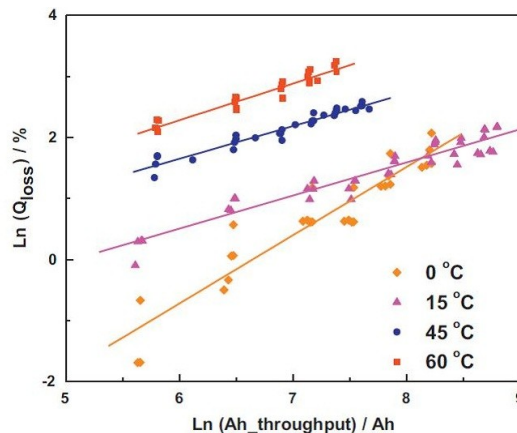


Abbildung 80: Zyklischer Abbau einer kommerziellen LiB bei unterschiedlichen Temperaturen²²⁷.

4.3.3.3 Einfluss des Ladungszustandes SoC

Es herrschen die im Kapitel 4.3.2.3 für die kalendarische Alterung beschriebenen Zusammenhänge zwischen dem SoC und den Nennkapazitätsdurchsätzen N_{Zykl} bis zum Erreichen des Lebensendes. Für zunehmende SoCs nehmen, wie in Abbildung 81 für kommerzielle 18650 Zellen auf Basis von LiCoO_2 und Hard-Carbon veranschaulicht, die Nennkapazitätsdurchsätze N_{Zykl} bis zum Erreichen des Lebensendes EoL ab²³³. So können für die vorliegenden Zellen in einem Spannungsbereich von 3,8 bis 3,95 V (Δu_4) 1.200 Zyklen bis zu einem SoH_Q von 0,8 durchlaufen werden. Der SoC wird dabei durch den während der Zyklisierung vorherrschenden mittleren SoC definiert und in der Regel durch die anliegende Leerlaufspannung U_{OCV} rückgekoppelt. Nach den so erhaltenen Zusammenhängen ist die Zeit ausschlaggebend, bei der ein bestimmter SoC in der Batterie vorliegt.

Abhängigkeit von der Ladeprozedur

Diesen Beobachtungen entsprechend hängt N_{Zykl} stark von der Ladeprozedur ab. In Abbildung 82 ist der SoH_Q in Abhängigkeit von N_{Zykl} von kommerziellen 18650-Zellen für verschiedene Ladeschlussspannungen (4,2 und 4,1 V) und unterschiedliche Konstant-Spannungsphasen ($I_{\text{Grenz}} = 0,1 - 1 \text{ C}$) aufgezeigt²²⁹. Bei niedrigeren Ladeschlussspannungen (4,1 V) beziehungsweise kürzeren Konstant-Spannungsphasen ($I_{\text{Grenz}} = 1 \text{ C}$) werden höhere Zyklenzahlen bis zum Lebensende erreicht. Dies liegt am geringeren maximal auftretenden SoC beziehungsweise den kürzeren Zeiten bei hohem SoC.

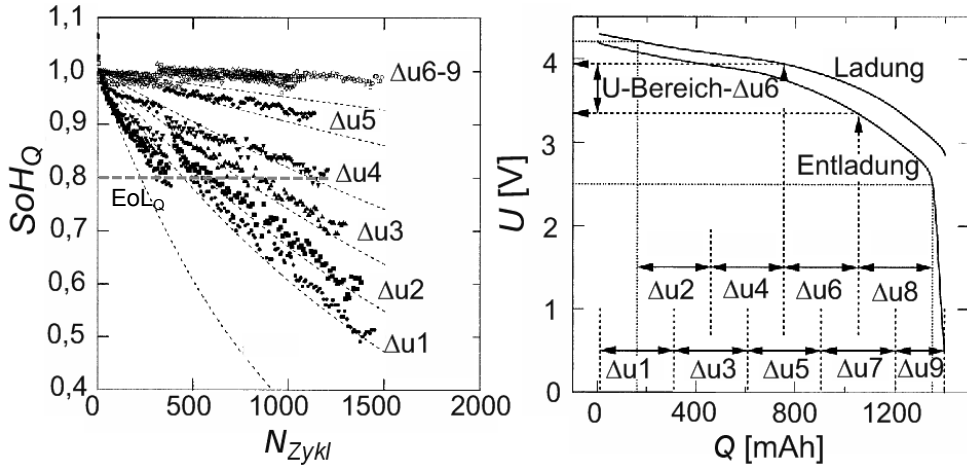


Abbildung 81: Abhängigkeit der zyklischen Lebensdauer vom mittleren SoC während der Zyklierung einer kommerziellen $LiCoO_2$ /hard carbon 18650-LiB mit 1.250 mAh. Abbildung basierend auf²³³.

Zusätzlich kann es bei Tiefentladung unterhalb von $SoC < 10\%$, wenn das anodenseitige Potential an der Graphitanode auf mehr als 2,2 V steigt zur Auflösung vom Cu-Stromkollektor kommen²²³. Da weiterhin die SoC-Überwachung im Batteriemanagementsystem derzeit über die Messung der Spannung im Betrieb abläuft, führt eine Erhöhung des Innenwiderstands zu sinkenden Kapazitäten, insbesondere bei hohen Strömen. Die beschriebenen Zusammenhänge sind stark von der Zellchemie abhängig.

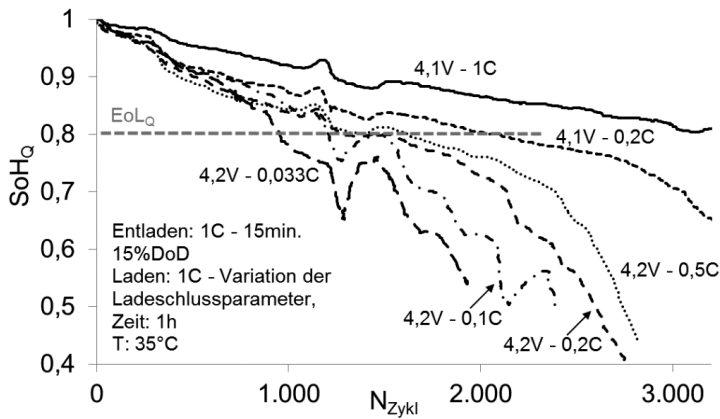


Abbildung 82: Abhängigkeit der zyklischen Lebensdauer von der Ladeprozedur²²⁹.

4.3.3.4 Einfluss der Zyklientiefe DoD

Popov et al. simulierten den Kapazitätsverlust einer $LiCoO_2$ /Carbon basierten LiB in Abhängigkeit von der Zyklientiefe (DoD)¹²⁰. Die in Abbildung 83 gezeigten Ergebnisse zeigen, dass sich die Abnahme der Kapazität in Abhängigkeit von der Zeit proportional zum DoD verhält. Dies wird damit begründet, dass die organischen Carbonate an der Anode ab einem Potential von 0,4 V vs Li/Li^+ zunehmend irreversibel reduziert werden.

Ein weiterer Einflussfaktor, der mit dem DoD im Zusammenhang steht, ist die Volumenänderung ΔV , die bei der Zyklierung der Aktivelektrodenmaterialien auftritt. Wie

beispielsweise von Winter et. al. anhand von dilatometrischen Messungen des reinen Graphitanodenmaterials²⁰⁵ oder von Lee et al. für kommerzielle LiBs⁹⁵ gezeigt, treten während der Zyklierung hohe Volumeneffekte ΔV auf. Der mechanische Stress nimmt mit höherem DoD zu. Dementsprechend sinkt die Lebensdauer bei höheren Zyklientiefen. So konnte von Park et al. ein direkter Zusammenhang zwischen der Reduzierung der Volumeneffekte ΔV in einer LiCoO_2 -Kathode durch Dotierung mit Zr und der zyklischen Alterung gefunden werden²³⁴. Auf die von der Zellchemie abhängige Volumenänderung wird ausführlicher im Kapitel 4.3.5 eingegangen.

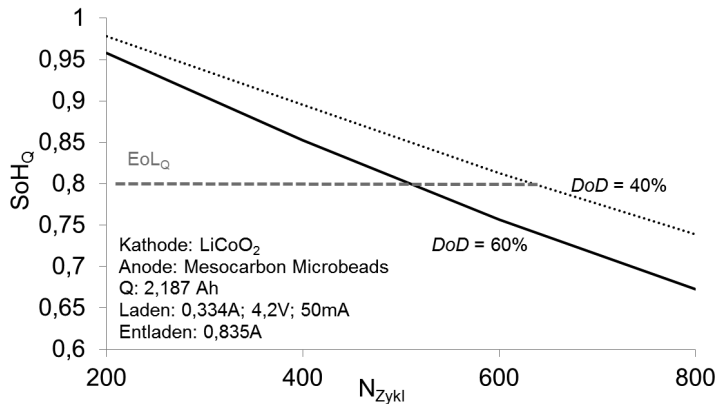


Abbildung 83: Simulationsergebnisse für den Kapazitätsverlust in Abhängigkeit von N_{Zykl} für zwei verschiedene Zyklientiefen DoD¹²⁰.

Somit gibt es eine Beziehung zwischen den mechanischen Effekten in einer LiB und dem DoD. Dabei spielt neben dem Volumeneffekt ΔV , die Gasbildung herrührend aus der Zersetzung des Elektrolyten, eine große Rolle. Dies führt zur:

- 1) Mikrorissbildung im Elektrodenkomposit und an den Stromkollektoren,
- 2) zum Partikelbruch,
- 3) zum Kontaktverlust zwischen:
 - a. Kollektor und Komposit,
 - b. Leitfähigkeitsadditiv und Aktivmaterial,
 - c. Bulkaktivmaterial und Passivschicht,
 - d. Binder und Komposit
 - e. sowie zwischen Separator und Elektrode. Dieser Effekt ist vor allem für Festkörperelektrolyte zu beachten.

Die Punkte 1), 2) und 3) c. führen dazu, dass Aktivmaterial ohne Passivschicht mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt. Dies führt zu weiterer irreversibler Zersetzung des Elektrolyten, bis eine neue Passivschicht gebildet wird.

4.3.3.5 Einfluss der C-Rate

Die C-Rate, unabhängig von Ladung oder Entladung, ist der auf die Referenzkapazität $Q(t_0)$ bezogene Lade- (I_{Lade}) beziehungsweise Entladestrom (I_{Entlade}) und wird in h^{-1} angegeben (Gl. 37). Ein allgemeiner funktionaler Zusammenhang zwischen Alterung und C_{Rate} wird beispielsweise von Wang et al. für kommerzielle $\text{LiFePO}_4/\text{Graphit}$ -Zellen gegeben²²⁷. Dieser ist als Erweiterung von Gl. 66 in Gl. 68 aufgestellt.

$$\text{SoH}_Q(Ah, T, C_{\text{Rate}}) \approx -A_Q(C_{\text{Rate}}) \cdot e^{\frac{-E_{A,Q}(C_{\text{Rate}})}{RT}} (Ah)^z \quad \text{Gl. 68}$$

Dabei werden der präexponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_A als Funktion der C_{Rate} betrachtet, während der Exponent z unverändert bleibt ($z = 0,55$). Ähnliche Beobachtungen konnten von Ramadass et al. für $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit-LiBs}$ erhalten werden²³⁵. Ein entsprechender Zusammenhang für ΔR wurde bislang nicht veröffentlicht. Eddahech et al. zeigten, dass R proportional zur C_{Rate} steigt²³⁶.

Nach der Butler-Volmer-Gleichung gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen angelegter Stromdichte und Überpotential. Demnach treten beim Ladevorgang proportional zur C_{Rate} eine Absenkung des anodenseitigen Potentials und eine Zunahme des kathodenseitigen Potentials gegenüber der Leerlaufspannung U_{OCV} auf. Dies führt an der Anode zur verstärkten Reduktion des Elektrolyten und kann zur Lithiumabscheidung führen. An der Kathode tritt verstärkte Elektrolytoxidation und gegebenenfalls Zersetzung des reinen Kathodenmaterials auf. Da das Überpotential außerdem proportional zum Innenwiderstand ist und sich dieser reziprok zur Umgebungstemperatur verhält, wird der Ladestrom vor allem bei niedrigen Temperaturen begrenzt¹⁹⁶.

Da weiterhin die Verlustleistung P_{loss} nach Gl. 52 proportional zum Strom ist, wird bei zunehmender C_{Rate} mehr joulesche Wärme frei. Daher kann, nach den im Kapitel 4.3.3.1 gezeigten Zusammenhängen, bei hoher C_{Rate} verstärkte Alterung beobachtet werden.

4.3.3.6 Einfluss der Zellbauform und Präparation der Materialien

Die Präparation der Elektrodenmaterialien spielt eine große Rolle für die Lebensdauer in Lithiumionenbatterien. Dabei wird vor allem die Zahl der Nennkapazitätsdurchsätze N_{Zykl} beeinflusst, da neben elektrochemischen und thermischen auch mechanische Effekte eine große Rolle spielen. So haben kommerzielle LiBs von Akasol mit nanoskalarem $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ Kathodenmaterial eine zyklische Lebensdauer (80 % DOD) von 5.600 Zyklen, während ein vergleichbarer Batteriepack mit größeren $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ -Partikeln bei gleichen Bedingungen 3.100 Zyklen aufweist. Der Bautyp der Zellen ist dabei gleich²³⁷. Dies ist wahrscheinlich mit der besseren Wärmedissipation sowie einem geringeren Einfluss des Volumeneffekts ΔV zu erklären.

Ein weiterer Faktor stellt der Aufbau der Elektrodenkomposite dar. So zeigten Cho et al., dass bei zunehmender Verdichtung des Kathodenkomposits in LiCoO_2 -Kathoden die Widerstandserhöhung im Vergleich zu Referenzmessungen mit unverdichteten Kathoden vermindert werden kann²³⁸.

Die Temperaturverteilung in LiBs ist stark abhängig von der Bauform der Zellen. Damit einhergehend wird vermutet, dass die Alterung in LiBs lokal unterschiedlich erfolgt. So zeigten Fleckenstein et al., dass für zylindrische LiBs (siehe Abbildung 84-links) im Inneren der Batterien höhere Temperaturen vorliegen als in äußeren Schichten ($\Delta T = 20\text{ °C}$) und dass somit eine lokal unterschiedliche Alterung auftritt²³⁹. Für prismatische Zellen und solche des Pouchbagtyps ist der Temperaturgradient bei vergleichbarer Belastung geringer ($\Delta T = 10\text{ °C}$, Abbildung 84-rechts¹⁹⁵). Der Unterschied in der lokalen Alterung ist somit vermindert. Daraus folgt bei derselben Kapazität aufgrund eines unterschiedlichen Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnisses, dass die lokale Abweichung der Alterung von zylindrischen Zellen zu prismatischen zu solchen des Pouchbagtyps abnimmt. Für Anwendungen mit hoher C_{Rate} , hohen Temperaturen und hohen Kapazitäten (EV) sind Pouchbagzellen demnach besser geeignet.

Die Bauform der Zellen, die in Kapitel 2.1 näher beschrieben ist, bestimmt ebenfalls über den Druck, mit dem die Zellschichten zusammen gepresst werden. Dies ist entscheidend für die Entwicklung von Übergangswiderständen und für die Verminderung der Auswirkung von Volumeneffekten in LiBs. Die mechanische Zellstabilität nimmt in der Reihenfolge von Knopfzellen, zu zylindrischen Zellen, zu prismatischen Zellen hin zu Zellen des Pouchbagtyps ab.

Zusätzliche Alterungseffekte können durch fehlerhafte Präparation der Zellen verursacht werden:

- Der Verlust des Anpressdrucks in der Zelle, woraus sich ein erhöhter Innenwiderstand durch zunehmende Übergangswiderstände ergibt.
- Teilweise Austrocknung der Zellschichten, durch mangelnde Elektrolytmenge, irreversible Elektrolytverlust durch Gasbildung et cetera.
- Schlechtes Wärmemanagement im Batteriepack beziehungsweise in der Zelle. Daraus folgt eine ungleichmäßige Temperaturverteilung und eine lokal unterschiedliche Alterung, woraus insgesamt die Alterung beschleunigt wird²³⁹.
- Schlechte Kontaktierung (z.B. an Kontakt zwischen Stromabgriff und Stromkollektor) führen zu hohen Innenwiderständen.

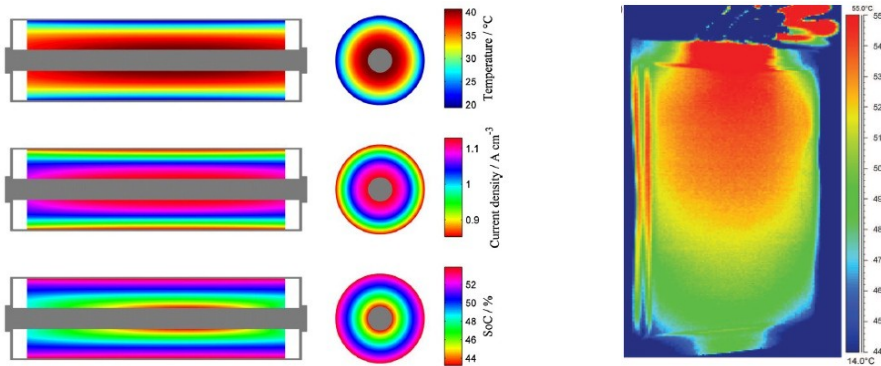


Abbildung 84: Simuliertes ortsaufgelöstes Verhalten: links: einer zylindrischen 18650-Zelle (4,4 Ah, LiFePO₄/Graphit) zum Ende der Zyklisierungsprozedur (5C – 15 min)²³⁹, rechts: einer Pouchbagzelle (10 Ah, LiCo_xNi_yMn_zO₂/Graphit) zum Ende der Zyklisierungsprozedur (5C – 10,8min)¹⁹⁵.

4.3.4 Stand der Technik

Die zyklische Lebensdauer derzeit eingesetzter Lithiumionenbatterien sind, wie in Tabelle 19 beispielhaft gezeigt, hinreichend bekannt für synthetische Testprozeduren.

Tabelle 19: Lebensdauer von kommerziellen LiBs

Nr.	Bezeichnung	Zellchemie (Kathode/Anode)	t_{kal}^a (Jahre)	N_{Zykl}^b
1	Kokam-NCM, Polymer	NMC/C ₆	>10	3.000 (n.a.)
2	Lamilion-EV Type	NMC/C ₆	~10	1.400 (n.a., 100 %)
3	Akasol-NCM, HE-35 kWh	NMC/C ₆	n.a.	~3.100 (n.a., 80 %)
4	Akasol-NCM-Nano, HP-30 kWh	NMC/C ₆	n.a.	~5.600 (n.a., 80 %)
5	A123-Pouchbag	LFP/C ₆	n.a.	3.500 (+1/-2C, 100 %)
6	A123-Zylindrisch	LFP/C ₆	n.a.	4.500 (+1/-2C, 100 %)
7	A123-Mi26650	LFP/C ₆	>15	7.000 (n.a., 100 %)
8	JCS-VL7P	NCA/C ₆	>20	400.000 (n.a., 10 %)

[a]: Kalendarische Lebensdauer bei RT, einem SoC von 60 %, [b]: Zyklische Lebensdauer bei RT. In Klammern werden die C-Rate für Ladung (+) und Entladung (-) sowie der DoD in % angegeben.

Eine kalendarische Lebensdauer oder das Verhalten in realen Anwendungen ist kaum dokumentiert. Es kann eine zyklische Lebensdauer von bis zu 7.000 Zyklen bei moderaten C_{Rate} und Zyklientiefen von 80 bis 100 % erreicht werden (Tabelle 19-Eintrag 7). Bislang sind LiBs auf Basis von LiFePO₄-Kathoden und LiTi₅O₁₂-Anoden die Vertreter mit den höchsten Zyklenzahlen N_{Zykl} . Es wird weiterhin deutlich, dass eine starke Abhängigkeit für N_{Zykl} vom DoD besteht. Dies erklärt die wesentlich höhere Lebensdauer für die Nickelcobaltaluminiumoxid (NCA) basierte Zelle der Firma JCS von 400.000 Zyklen bei einem DoD von 10 % (Tabelle 19-Eintrag 8). Der Einfluss der Zellbauform wird deutlich beim Vergleich der zylindrischen A123-Zelle (Tabelle 19-Eintrag 6) mit der entsprechenden Pouchbagzelle (Tabelle 19-Eintrag 5). Beide basieren auf Lithiumeisenphosphatkathoden und Graphitanoden und demselben Elektrolyten. Die zylindrische weist jedoch bei der gleichen Zyklisierungsroutine eine erweiterte Lebensdauer auf (4.500 vs 7.000). Dies ist wahrscheinlich mit einem höheren Anpressdruck in zylindrischen Zellen in Verbindung mit einer moderaten C_{Rate} zu erklären.

4.3.5 Volumeneffekt

Während der Ein- und Auslagerung von Li bei der Zyklierung der Elektrodenmaterialien kommt es in der Regel zu einer Änderung des Volumens (ΔV) sowie der Dichte ($\Delta \rho$) der Aktivelektrodenmaterialien. So konnten Winter et al. für Graphitanodenkomposite mittels gekoppelter dilatometrischer Charakterisierung und Zyklierung einen Zusammenhang zwischen Ladungszustand SoC und Volumendehnung ΔV beobachten (siehe Abbildung 85)²⁰⁵.

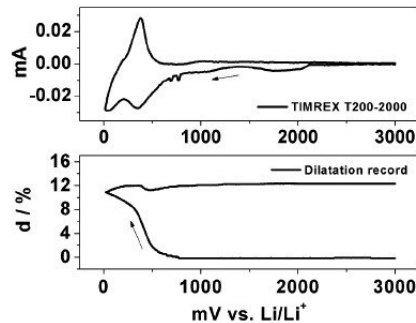


Abbildung 85: oben: Cyclovoltammogramm mit Rate von 0,1 mV/s; unten: dilatometrisches Antwortsignal für TIMREX-Graphit T200-2000 in PC/ES/LiClO₄ (95/5 V-%, 1M)²⁰⁵.

4.3.5.1 Theorie

Wie allgemein in der Literatur anerkannt, tritt für synthetischen Graphit eine ΔV von etwa 10 % bei der Zyklierung in Lithiumbatterien auf. Diese wird, wie in Gleichung Gl. 69 aufgestellt, über die Änderung des Volumens ΔV im Vergleich zum einem Referenzwert (V_{Ref}) ermittelt. Der Referenzwert ist dabei als das Volumen der entladenen Spezies definiert.

$$\Delta V = \frac{\Delta V}{V_{Ref}} \cdot [\%] \quad \text{Gl. 69}$$

Der Grund ist die Änderung der Kristallstruktur und Gitterabstände während der De-beziehungsweise Interkalation von Li bei Zyklierung. Für viele Materialien treten mehrere Strukturwechsel während eines Zyklus auf. So konnte für Li_xV₂O₅ mit verschiedenen Li-Gehalten ($0 < x < 3$) die Bildung von fünf unterschiedlichen Phasen beobachtet werden²⁴⁰. Allgemein zeigt sich das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen an einem Spannungsplateau in der elektrischen Kennlinie^{241(pp30-36)}. Entsprechend der gibbsschen Phasenregel sind in einem System bei konstantem Druck und gleichbleibender Temperatur im Gleichgewicht zwischen zwei Phasen die Komponentenaktivitäten fixiert.

In einer LiB-Elektrode wird das aktive Elektrodenmaterial in eine Matrix aus Passivkomponenten eingebettet (Binder, Leitfähigkeitsadditiv,...) und auf einen Stromkollektor aufgetragen (Cu-, Al-Folien). Entsprechend kommt der Volumeneffekt ΔV lediglich in einem Teil des Komposits zustande. Vereinfacht kann ein solches System als eine Ansammlung von Zweischichtkonfigurationen betrachtet werden^{9(pp129-162)}. Wenn nach dem Griffith-Orwin Kriterium die Spannung einen kritischen Wert überschreitet, reißt die Zweischichtenkonfiguration^{9(pp129-162)}. Nach diesem wachsen Risse, wenn die Energie die frei wird, größer als die ist, die nötig ist, um Rissoberflächen zu generieren. Demnach kann Folgendes abgeleitet werden:

- je kleiner die (konglomerierte, verbundene) Volumenfraktion des Aktivmaterials im Komposit ist, desto weniger Risse werden erzeugt.

- Es entstehen keine Risse, wenn die Kontaktfläche zwischen inaktivem und aktivem Material kleiner als der Radius der Aktivmaterialpartikel ist. Demnach sind möglichst kleine Partikeldurchmesser vorteilhaft.
- Weiterhin hat die Form der Aktivmaterialpartikel große Auswirkungen auf die Stabilität des Komposits. Dabei nimmt die Stabilität von sphärischen über fiberartige hin zu Schichten ab²⁴².

4.3.5.2 Auswirkungen des Volumeneffekts in LiBs

In einer realen LiB können Volumeneffekte im Aktivmaterial, im Elektrodenkomposit und in der Zelle insgesamt unterschieden werden. Diese werden im Folgenden getrennt betrachtet.

4.3.5.2.1 Aktivmaterial

Im Aktivmaterial selbst kommt es aufgrund von Volumendehnungen zur Mikrorissbildung sowie Partikelverkleinerung und in Folge dessen zu Kontaktverlust. So konnte von Wang et al. für LiCoO₂-Kathoden bei Zyklisierung Rissbildung (siehe Abbildung 86) beobachtet werden. Weiterhin wurde die Änderung der Kristallstruktur postuliert²⁴³.

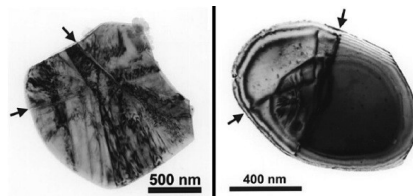


Abbildung 86: Mikrorisse in zyklisierten LiCoO₂-Kathodenpartikeln²⁴³.

Die Form der Aktivmaterialpartikel kann sich durch den Volumeneffekt ändern, wie zum Beispiel für LiFePO₄-Kathoden mit einem Volumeneffekt von $\Delta V \approx 7\%$ gezeigt²⁴⁴. Durch diesen Effekt kann die Passivschicht den Kontakt zum Aktivmaterial verlieren²⁴⁵, worauf vermehrte Nebenreaktionen an der vergrößerten Oberfläche, die zudem nach erfolgter Rissbildung aktiviert ist, auftreten. In der Folge verringert sich die Kapazität.

Eine mögliche Ursache für diese Beobachtungen ist die vom Lithierungsgrad abhängige Volumendehnung. Diese weist in den Aktivmaterialpartikeln einen Gradienten auf. Somit dehnt sich das Material ungleichmäßig aus und es kommt zu mechanischen Spannungen über die Partikel hinweg, worauf Risse gebildet werden können. Folglich ist die auftretende Spannung mit dem Li-Diffusionskoeffizienten gekoppelt²⁴⁶. Außerdem ist ein Einfluss der C-Rate wahrscheinlich.

4.3.5.2.2 Elektrodenkomposit

Der Volumeneffekt der Aktivmaterialien führt dazu, dass das Aktivmaterial den Kontakt zu Binder und Leitfähigkeitsadditiv im Elektrodenkomposit verliert^{244, 247}. In der Folge verlieren die Komponenten den elektrischen Kontakt und der Widerstand R erhöht sich. Dabei wird vor allem der elektronische Widerstand erhöht, da die Leitung im Festkörper realisiert wird⁹⁴. Der ionische Widerstand wird bei Kontaktverlust zwischen Elektrodenpartikel und Leitfähigkeitsadditiv oder Separator und Elektrodenkomposit beeinträchtigt. Auch die Toleranz des Bindermaterials gegenüber Volumeneffekten spielt eine nicht zu vernachlässigende Rolle. So zeigten Winter et al., dass durch Einsatz von CMC-Bindern die zyklische Lebensdauer von Si/Graphit-Anodenkompositen erhöht werden kann²⁴⁸.

Beim Einsatz von Festkörperelektrolyten ist der Kontaktverlust bei der Zyklisierung wesentlich ausgeprägter, was dazu führt, dass spezielle 3D-Mikrozellkonzepte diskutiert werden²⁴⁹.

4.3.5.2.3 Zelle insgesamt

In der Zelle kommt es zu Spannungen zwischen Anoden- und Kathodenhalbzelle. Wie in der folgenden Betrachtung für verschiedene Elektrodenmaterialien näher erläutert, ist bei derzeitigen LiBs der Volumeneffekt in der Anode ΔV_{Anode} größer als der in der Kathode $\Delta V_{Kathode}$ [$\Delta V(\text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6) = 10\%$ gegenüber 1-2 % für $\Delta V(\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2)$]. Demnach kommt es durch dieses Volumenungleichgewicht zu mechanischen Spannungen über die gesamte Zelle hinweg. Dieser Effekt ist für zukünftige Konversionselektrodenmaterialien (siehe Kapitel 5.3) wesentlich ausgeprägter ($\Delta V(\text{Si} \rightleftharpoons \text{Li}_{4.4}\text{Si}) = 311\%$). Auch der Einsatz von Festkörperelektrolyten ist vor diesem Hintergrund problematisch. Für eine Abschätzung des Volumeneffekts in LiBs muss somit:

- neben den reinen Volumendehnungen der Elektroden (ΔV_{Anode} und $\Delta V_{Kathode}$) während der Zyklierung,
- das Verhältnis von ΔV zwischen jeweiliger Anode und Kathode,
- der Li-Beladungsgradient in den Partikeln berücksichtigt werden. Dieser kann aus dem Li-Diffusionskoeffizient, der Zyklientiefe und der C-Rate der jeweiligen Applikation abgeleitet werden.

4.3.5.3 Entwicklung

Es existiert eine Reihe an Entwicklungsansätzen, die Effekte der Volumendehnung in LiBs zu reduzieren:

- 1) Die Reduktion der Aktivmaterialdurchmesser führt zu einer verminderten Spannung pro Partikel und damit zur einer reduzierten Rissbildung²⁵⁰.
- 2) Durch die Optimierung der Aktivmaterialmorphologie können weiterhin Volumeneffekte reduziert werden. So gelang es Chan et al. die Volumeneffekte in Si-Anoden durch Darstellung faserförmiger Partikel zu reduzieren²⁴².
- 3) Außerdem wird daran gearbeitet die Volumendehnung des Aktivmaterials selbst zu reduzieren. So beträgt der Volumeneffekt ΔV in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ weniger als 2 % und ist damit wesentlich geringer als das der Ausgangskomponenten LiMnO_2 , LiNiO_2 und LiCoO_2 ²⁵¹⁻²⁵².
- 4) Weiterhin werden Kompositen mit erhöhtem Passivmaterialanteil beziehungsweise höherer Porosität dargestellt, durch die der Volumeneffekt ΔV abgefedert werden kann (Binder-Anteil an Si-Anode von 86 %²⁴⁷, Graphitanodenporosität bis zu 50 %²⁵³). Mittels der Verbindung von Passiv- mit Aktivmaterialien in optimierten Kompositen können Volumeneffekte ebenfalls minimiert werden. Die Erzeugung von Graphit-Si-Core-Shell-Strukturen ermöglichte es Cui et al. stabile Si-Anoden zu generieren⁸⁸. Scrosati et al. konnte die Lebensdauer von Sn-Legierung durch die Zulegierung einer inaktiven Ni-Matrix deutlich steigern²⁵⁴.

Die Wahl, welcher der Entwicklungsansätze beschritten wird, hängt entscheidend von der Reaktivität des Aktivmaterials mit dem Elektrolyten ab. Wenn das maximale Potential der Elektrode außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt, dann führt die Erhöhung der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, durch eine Reduzierung des Partikeldurchmessers, zu einer erhöhten Nebenreaktionsrate. Demnach können dann Ansatz 1) und 2) nicht beschritten werden. Diese stellen bei großen Volumeneffekten ΔV die einzigen Möglichkeiten dar, die Effekte geeignet zu reduzieren.

Wenn der Diffusionskoeffizient des Aktivmaterials (D_{Li}) gering ist ($< 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$), so treten insbesondere bei großen Partikeldurchmessern große Lithierungsgradienten in den Partikeln auf. Dies kann durch Entwicklungsansatz 1) gelöst werden. Wenn das Elektrodenpotential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt, führt dies jedoch zu vermehrten Nebenreaktionen. Demnach kann das Aktivmaterial dann nur für Anwendungen in Frage kommen, bei denen kleine C_{Rate} auftreten (Stationär).

4.3.5.4 Bewertung

Der Volumeneffekt ΔV wird quantifiziert durch Analyse der Dichten aus Kristallstrukturdaten der Phasen, die bei vollständiger Ladung und Entladung vorliegen. In Abbildung 87 sind die Volumina von jeweils 50 Ah verschiedener Interkalations- und Konversionselektroden skizziert. Die delithiierten Verbindungen werden durch die blauen Quader dargestellt. Bei Lithiierung verändert sich das Volumen um den gelben Teil. Für Li-Luft Verbindungen wurde lediglich das Volumen von Feststoffen berücksichtigt. Es lässt sich daraus ableiten, dass Konversionsmaterialien sehr viel größere Volumeneffekte aufweisen, als Interkalationsmaterialien. Werden Interkalations- mit Konversionsmaterialien in einer Zelle eingesetzt, so ist das Volumenungleichgewicht sehr hoch, falls der Komposit der Konversionselektrode nicht modifiziert wird. Die geringsten Werte für ΔV haben $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden und LiCoO_2 -Kathoden. Für derzeitige interkalationsbasierte LiBs ist der Volumeneffekt des Graphits ΔV_{Anode} der dominierende Teil des Zellvolumeneffekts.

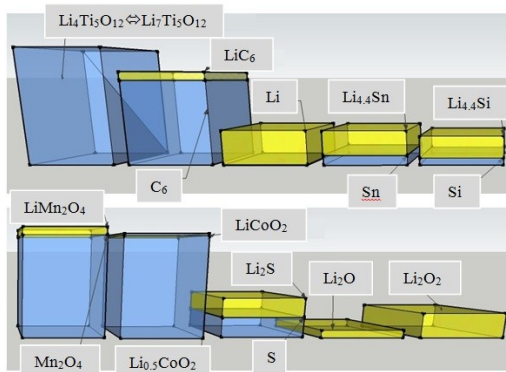


Abbildung 87: Volumen von Elektrodenmaterialien (oben: Anoden, unten: Kathoden) für eine Kapazität von 50 Ah. Die Grundfläche ist konstant, die Höhe h wird variiert. Gelb: lithiiert, blau: delithiiert.

In Tabelle 20 sind Werte des Volumeneffekts ΔV für einige der in dieser Arbeit betrachteten Materialien zusammengestellt. Im Anhang befindet sich eine ausführlichere Aufstellung (siehe Kapitel 8.2.3). Wie im Kapitel Entwicklung dargelegt, muss zusätzlich zum Wert von ΔV auch die Nennspannung der Elektrode berücksichtigt werden, um mögliche Entwicklungsansätze identifizieren zu können. Zur Bewertung der Stabilität der Elektrode im Elektrolyten wird das elektrochemische Stabilitätsfenster des derzeit am häufigsten eingesetzten Elektrolyten, bestehend aus Ethylencarbonat EC und Diethylcarbonat DEC, im Mischungsverhältnis 1:1 und Lithiumhexafluorophosphat mit einer Konzentration von 1 mol/l herangezogen (EC/DEC/LiPF₆: 1/1/1M). Dieser weist ein elektrochemisches Stabilitätsfenster auf, das stark abhängig vom eingesetzten Elektrodenmaterial ist (siehe auch Kapitel 5.4)¹¹⁹. Zur Bewertung werden Zersetzungsspannungen von 0,4 V¹²⁰ im kathodischen und 3,6 V¹¹⁹ im anodischen Bereich angenommen. Die Differenz der Nennspannung der Elektrode zu diesen Werten (ΔU) gibt Auskunft über die Möglichkeit der Reduktion der Partikeldurchmesser 1). Das Potential der übrigen Entwicklungsansätze 2), 3) und 4) wird entsprechend der Literaturlage und der grundlegenden Eigenschaften der Materialien eingestuft. Wenn der Volumeneffekt weiterhin kleiner als $\Delta V < 2\%$ ist, so ist das entsprechende Aktivmaterial potentiell geeignet für Festkörperbatterien mit Festelektrolyten (siehe auch Kapitel LiB-Elektrolyt).

4.3.6 Bewertung

Die Bewertung der Lebensdauer von Lithiumbatteriekomponenten erfolgt auf Grundlage der im Kapitel Lebensdauer herausgearbeiteten, für die Alterung dominierenden Kennwerte:

- Für Kathodenaktivmaterialien werden der Volumeneffekt (ΔV) sowie der maximal nutzbare Lithiierungsgrad (x_{Li-rev}) bewertet.
- Im Falle der Bewertung von Anodenmaterialien wird der Volumeneffekt (ΔV) und die Onsettemperatur der thermischen Reaktion der Elektrode mit einem organischen Lösungsmiteleelektrolyten (T_{Onset}) erfasst.
- Die Stabilität des Elektrolyten wird mittels des elektrochemischen Stabilitätsfensters gegenüber der Anode und der Kathode (ΔU) bewertet.

Anhand der Werte für ΔV in Tabelle 20 wird deutlich, dass die Volumeneffekte von Interkalations- und Konversionselektroden unterschiedliche Größenordnungen aufweisen. Während erstere Volumendehnungen von 10 bis -7,3 % aufweisen, weisen letztere um 97 bis 304 % aus. Dies führt dazu, dass die Bewertungsfaktoren für den Volumeneffekt $BW(\Delta V)$ anhand von zwei unterschiedlichen Skalen gemessen werden. Die Skala für Interkalationsmaterialien (Anoden und Kathoden) erstreckt sich vom Betrag für Graphitelektroden 10 ($\Delta V(\text{LiC}_6) = 10 \%$) bis zu dem von Lithiumtitanatanoden 1 ($\Delta V(\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 0 \%$). Im Falle der Bewertung von Konversionselektroden wird davon ausgegangen, dass der Volumeneffekt für alle Elektrodensysteme schwerwiegende Auswirkungen auf die resultierende LiB hat. Um diese dennoch gegeneinander bewerten zu können, wird eine gesonderte Skala für den Bewertungsfaktor des Volumeneffekts für Konversionsmaterialien eingeführt.

Für die Bewertung des maximal nutzbaren Lithiierungsgrades von Kathoden $BW(x_{Li-rev})$ stellt Lithiumcobaltoxid einen Wert von 1 ($x_{Li-rev}(\text{LiCoO}_2) = 0,5$)²⁵⁵ und der reversible Lithiierungsgrad von Lithiumeisenphosphat einen Wert von 10 ($x_{Li-rev}(\text{LiFePO}_4) = 1$) dar.

Für die Bewertung der Onsettemperatur von Anoden reicht die Bewertungsskala von geladenen Lithiumtitanatanoden 10 ($T_{Onset}(\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 125 \text{ °C}$)²⁵⁶, bis zu dem Wert für natürliche Graphitanoden 1 ($T_{Onset}(\text{LiC}_6) = 80 \text{ °C}$)²⁵⁷.

Tabelle 20: Volumeneffekte verschiedener LiB-Elektrodenmaterialien während der Zyklisierung

Elektrode		$\Delta V [\%]^a$	$\Delta U [\text{V}]$	Entwicklungsansatz ^b
Lithiiert	Delithiiert			
$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0	-1,18	1), 2), 3), 4), Fest
LiC_6	C_6	10	0,18	3), 4)
Li	-	100	0,4	4)
$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	Sn	258	0,13	2), 4)
$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	Si	312	-0,04	2), 4)
LiMn_2O_4	Mn_2O_4	-7,3	-0,04	1), 2), 3), 4)
LiCoO_2	$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$	1,9	-0,38	3), 4), Fest
LiFePO_4	FePO_4	-6,8	0,11	1), 2), 3), 4)
$\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$	<2	-0,27	3), 4), Fest
Li_2S	S	80	1,16	1), 2), 4)
Li_2O_2	-	100	1,16	1), 2), 4)

[a]: Volumen der lithiierten Verbindung ist V_{Ref} ; [b]: Entwicklungsansatz nach Kapitel 4.3.5.3, Fest: Potentielle Anwendbarkeit in LiBs mit Festelektrolyt.

4.4 Sicherheit

Im Gegensatz zu den meisten übrigen elektrochemischen Energiespeichern weisen die derzeitigen Lithiumionenbatterien Sicherheitsprobleme auf (siehe Abbildung 88). Dies umfasst Feuer- und Explosionsgefahr aufgrund der verwendeten wasserfreien, brennbaren Elektrolyte, die zum Großteil hohe Dampfdrücke und niedrige Flammpunkte aufweisen. Dies ist durch Elektrodenmaterialien mit sehr hohen Reduktions- beziehungsweise Oxidationspotentialen begründet, die durch dünne Polymermembrane (20 μm) separiert sind. Bei einem mechanischen Durchbruch des Separators kann es zum Kurzschluss und in Folge dessen zu starker Erwärmung bis zum thermischen Durchgehen (engl.: Thermal Runaway) der Zelle kommen. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die freigesetzte Reaktionswärme (ΔH) der in der LiB ablaufenden Nebenreaktionen größer ist als die Summe der abgeführten Wärme⁶¹. Dies führt ohne interne Schutzvorrichtungen zur Erwärmung ohne äußere Quellen und dementsprechend zu einer weiteren Beschleunigung der thermisch initiierten Nebenreaktionen. Dabei ist unter anderem zu beachten, welchen Aggregatzustand die Reaktionspartner aufweisen. Sobald der Schmelzpunkt eines Materials überschritten wird, nimmt die Reaktionsrate extrem zu. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die thermische Energie in einer LiB dem fünffachen der gespeicherten elektrischen Energie entspricht²⁵⁸.

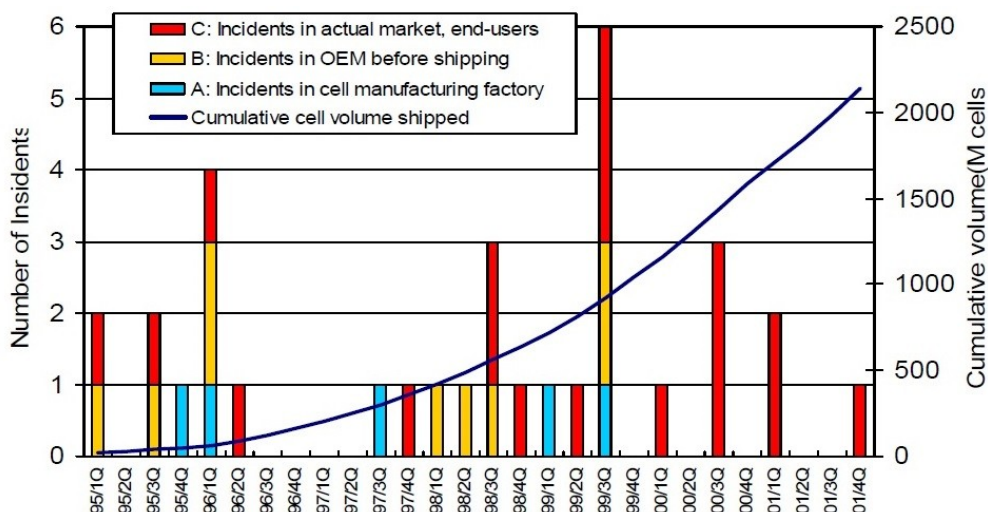


Abbildung 88: Kumulierte Sicherheitsvorfälle kommerzieller LiBs von 1995 bis 2001²⁵⁸.

In Abbildung 89 sind die Mechanismen aufgestellt, die zu Sicherheitsproblemen in derzeitigen LiBs führen. Die Erwärmung der Zellen kann zum thermischen Durchgehen und somit zu Feuer, Explosion und Gasaustritt führen. Die Erwärmung wird entweder durch thermisch oder elektrisch initiierte Nebenreaktionen, mangelnde Kühlung, zu hohe Stromdichten (C_{Rate}) während der Be- und Entladung oder externe Kurzschlüsse verursacht. Die elektrischen und thermischen Nebenreaktionen treten entweder im Kathodenkomposit, im Anodenkomposit, an deren Grenzflächen zum Elektrolyten oder im Elektrolyten selbst auf (siehe Kennzeichnung in Abbildung 89). Sie laufen oft parallel zueinander ab, werden im Folgenden jedoch in separaten Kapiteln behandelt.

In Tabelle 21 sind Beispiele für Ergebnisse von Laborsicherheitstests an kommerziellen LiBs aufgestellt. Es kann demnach ab Starttemperaturen (T_{Onset}) von 85 bis 120 °C (Eintrag 1, 2) zum Thermal Runaway der LiBs kommen. Weiterhin wird Überladung als ein vordringliches Sicherheitsrisiko beschrieben (Eintrag 3 – 5).

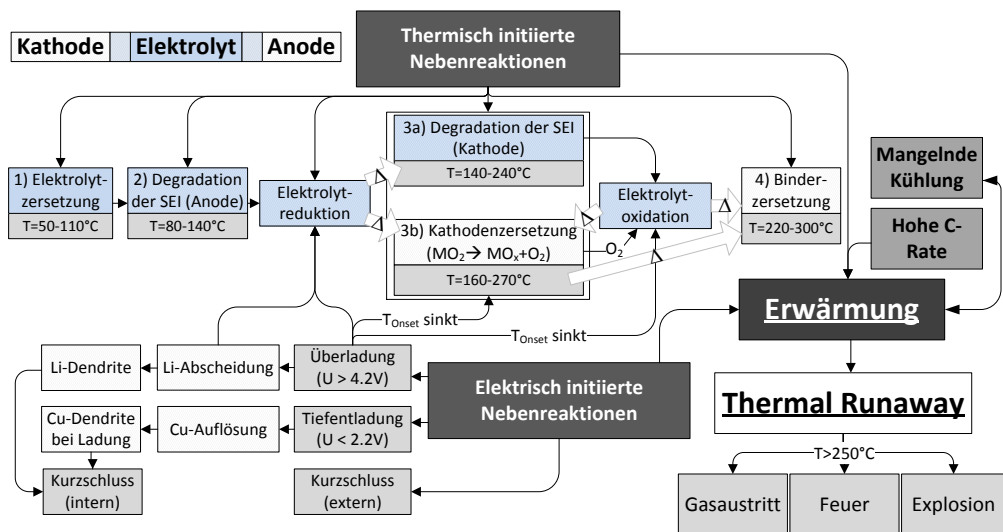


Abbildung 89: Schema der Initiation des Thermal Runway in LiBs.

Die in der Zelle auftretenden Maximaltemperaturen (T_{max}) unterscheiden sich stark, je nachdem ob der Thermal Runway, wie in Eintrag 3 – 5, zu Feuer, Explosion oder Gasaustritt ($T_{max} \approx 600-800^\circ\text{C}$) führt oder ob die Erwärmung der Zelle, wie in Eintrag 2, durch ein geeignetes Zellkonzept oder Schutzvorrichtungen verhindert werden kann ($T_{max} \approx 150-250^\circ\text{C}$). Sicherheitsvorfälle können zudem auftreten, wenn eine tiefentladene LiB aufgeladen wird oder wenn externe Kurzschlüsse, etwa durch einen eindringenden Nagel oder durch Verbindung der Pole, auftreten.

Tabelle 21: Sicherheitstest von kommerziellen LiBs

	Chemie	Hersteller, Q	Jahr	Grund	Folge
1	Carbon, LiCoO ₂ , PVdF, EC-EMC-LiPF ₆	n.a., 0,55 Ah	1999 ²⁵⁹	thermisch $T_{Onset} = 123^\circ\text{C}$	Thermal Runway
2	Carbon, LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA), PVdF, EC-EMC-LiPF ₆	Quallion LLC, 1 Ah	2006 ²⁶⁰	thermisch $T_{Onset} = 84^\circ\text{C}$	Thermal Runway $T_{max} = 150^\circ\text{C}$
3	Carbon, LiCoO ₂ , PVdF, EC-DEC-EMC-LiPF ₆	Dongguan Amperex, 0,65 Ah	2006 ²⁶¹	Überladung 3C/10V	Feuer $T_{max} = 800^\circ\text{C}$
4	Carbon-CMC, LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (NMC), PVdF, EC-DEC-PC-LiPF ₆	Dongguan Amperex, 3 Ah	2011 ²⁶²	Überladung 1C/12V/4h	Feuer
5	Carbon, LiMn ₂ O ₄ , PVdF, EC-DMC-DEC-LiPF ₆	Laborzellen, 17 Ah	2007 ²⁶³	Überladung 12C/18V	schmelzen $T_{max} = 700^\circ\text{C}$

EC: Ethylencarbonat, EMC: Ethylmethylcarbonat, PVdF: Polyvinylidenfluorid, DEC: Diethylcarbonat, PC: Propylencarbonat, DMC: Dimethylcarbonat.

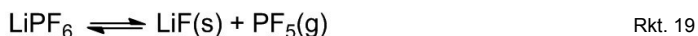
4.4.1 Thermisch initiierte Nebenreaktionen

Wie in Abbildung 89 veranschaulicht, können die thermisch initiierten Nebenreaktionen, entsprechend der steigenden Starttemperaturen der Reaktionen, in einer Kettenreaktion formuliert werden:

- 1) Schon ab Temperaturen von 50 °C führt die Zersetzung des Bulk-Elektrolyten ($T_{\text{Onset}} \approx 50\text{--}110\text{ °C}$) zur Bildung reaktiver Spezies.
- 2) Dies zieht die Auflösung oder exotherme Zersetzung der Anoden-SEI ($T_{\text{Onset}} \approx 80\text{--}150\text{ °C}$) nach sich. Die dadurch verursachte, exotherme Elektrolytreduktion führt zu weiterer Erwärmung.
- 3) Folglich kommt es zu Abbauprozessen an der Kathode. Diese können wie folgt unterteilt werden:
 - Die Auflösung oder Zersetzung der Kathoden-SEI ($T_{\text{Onset}} \approx 140\text{--}240\text{ °C}$), welche in der Regel zur weiteren exothermen Oxidation des Lösungsmittels führt.
 - Simultan kann thermisch initiiert die Zersetzung des Kathodenmaterials auftreten ($T_{\text{Onset}} \approx 160\text{--}270\text{ °C}$). Dieser Prozess wird durch die exotherme Lösungsmitteloxidation beschleunigt. Dabei entsteht O_2 , der zu einer exothermen, chemischen Oxidation des Lösungsmittels führt.
- 4) Die Reduktion des fluorhaltigen Bindermaterials in der Anode hat die höchste Starttemperatur ($T_{\text{Onset}} \approx 220\text{--}300\text{ °C}$), setzt jedoch einen großen Anteil der Reaktionswärme frei.

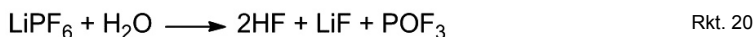
1) Elektrolytzersetzung

Die Zersetzung des Elektrolyten ist durch das derzeit eingesetzte Li-Salz bedingt. Das in Rkt. 19 beispielhaft für LiPF_6 skizzierte Gleichgewicht liegt bei Temperaturen oberhalb von 60 °C auf der rechten Seite¹¹⁹.



Die gebildete, starke Lewisäure Phosphorpentafluorid (PF_5), die bei Raumtemperatur gasförmig vorliegt, initiiert eine Vielzahl an verschiedenen Nebenreaktionen. So wurde beispielsweise die PF_5 -vermittelte ringöffnende Polymerisation von Ethylencarbonat¹¹⁹ und die Zersetzung der Graphit-SEI²⁶⁴ beobachtet.

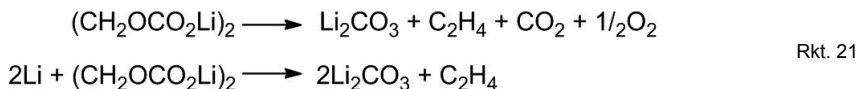
Zudem wird in Gegenwart von protischen Verunreinigungen im Elektrolyten (vor allem Wasser) irreversibel HF gebildet (Rkt. 20), das ebenfalls vielfältige Nebenreaktionen eingeht²⁶⁵. Zum Beispiel ist die HF-induzierte Auflösung von LiMn_2O_4 ²⁶⁶, LiFePO_4 ²⁰¹ oder der Graphit-SEI²⁵⁷ dokumentiert.



Die Zersetzungsreaktionen des reinen Elektrolyten verlaufen mit einer signifikanten Wärmetönung ($\sim 600\text{ J/g}$) bei einer Onsettemperatur von etwa 200 °C für einen Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten (1/1/1M)²⁶⁷. Die Temperatur- und Hydrolysestabilität des eingesetzten Elektrolytsystems sind somit wichtige Parameter, um die Starttemperatur des Thermal Runaway einer LiB abschätzen zu können.

2) Degradation der SEI, Reduktion des Lösungsmittels an der Anode

Ab Temperaturen von 80 °C kann anodenseitig die Graphit-SEI degradieren. Die Zersetzung der Schicht, die in Rkt. 21 skizziert ist, verläuft exotherm ($T_{\text{Onset}} \approx 80\text{ °C}$, $\Delta H \approx 200\text{ J/g}$).

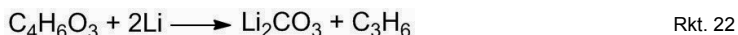


Der Alterungsmechanismus für LiBs auf Graphitbasis ändert sich häufig ab einer oberen Grenztemperatur von etwa 60 °C (siehe auch Kapitel 4.3)²⁰². Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Fluorwasserstoff (Rkt. 20) bei diesen Temperaturen die SEI degradiert.

Die Starttemperatur der SEI-Degradation hängt stark vom eingesetzten Li-Salz ab. Dies konnte beispielsweise von Andersson et al. durch Experimente an Graphitanoden (KS6) mit unterschiedlichen Elektrolytsystemen gezeigt werden²⁶⁸. Demnach setzt die SEI-Zersetzung in der Reihenfolge LiBF_4 ($T_{\text{Onset}} \approx 60\text{--}80\text{ °C}$) < LiPF_6 ($T_{\text{Onset}} \approx 80\text{--}100\text{ °C}$) < LiOTf ($T_{\text{Onset}} \approx 110\text{--}120\text{ °C}$) < LiTFSI ($T_{\text{Onset}} \approx 125\text{--}135\text{ °C}$) ein. Die Abhängigkeit von T_{Onset} vom Li-Salz wird mit der variierenden chemischen Zusammensetzung der SEI begründet.

Die SEI-Dekomposition wird als entscheidender Schritt für die thermische Zersetzung von Graphitanoden betrachtet. Die Aktivierungsenergie zur Zersetzung der SEI ($E_A \approx 50\text{--}100\text{ kJ/mol}$) wird als wichtiger Parameter zur Erfassung der thermischen Stabilität der Elektroden im Elektrolyten erfasst²⁶⁹. So konnte unter anderem von Wang et al. gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung von Graphitanoden in Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat basierten Elektrolyten stark zunimmt, sobald LiPF_6 oder ein anderes Salz im Elektrolyten enthalten ist²⁷⁰.

Der Abbau der SEI führt dazu, dass nicht passiviertes Aktivanodenmaterial (Li_xC_6) mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt und somit die Elektrolyt-Reduktion verstärkt auftritt. Die Reduktion von Propylencarbonat an Graphit ist in Rkt. 22 beispielhaft veranschaulicht. Die Reaktion verläuft stark exotherm ($T_{\text{Onset}} \approx 100\text{ °C}$, $\Delta H \approx 600\text{ J/g}$)^{269, 271}. Die Reaktivität und somit auch der Wert von ΔH ist proportional zum anodenseitigen SoC ²⁴⁵. Wie im Kapitel 5.2 näher beschrieben, liegt das Potential der vollständig geladenen Anode (0,05 V) außerhalb des Stabilitätsfensters derzeitiger Elektrolyte ($\sim 0,4\text{ V}$).



Als weitere Ursache für die Zersetzung von lithiiertem Graphit bei Temperaturen über 200 °C wird die Zersetzung der Graphitstruktur durch Delamination nach der Reaktion mit dem Lösungsmittel angeführt²⁵⁷.

3a) Degradation der SEI, Oxidation des Lösungsmittels an der Kathode

Kathodenseitig degradiert Passivierungsschicht bei höheren Temperaturen als an der Anode (LiCoO_2 : $T_{\text{Onset}} \approx 190\text{ °C}$)²⁷²⁻²⁷³. Wie für die Degradation der Anoden-SEI besteht eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Kathoden-SEI. Dies konnte unter anderem von Yamaki et al. durch thermische Degradationsexperimente an Lithiumcobaltatkathoden mit verschiedenen Li-Salzen gezeigt werden (siehe Tabelle 22)²⁷⁴. Die Starttemperatur sowie die Reaktionsenthalpie der Degradation zeigen starke Abhängigkeiten vom Li-Salz. Für Elektrolyte, die leicht Fluorid (LiBF_4 , Eintrag 1; LiPF_6 , Eintrag 2) oder reaktive Chlorspezies (LiClO_4 , Eintrag 3) frei setzen, werden SEIs gebildet, welche die thermische Degradation im Vergleich zu Experimenten mit stabilen Salzen (Eintrag 4-6) oder reinem Lösungsmittel (Eintrag 7-8) hemmen. Die Zersetzung des Kathodenmaterials mit reinem Lösungsmittel ohne Li-Salz weist die geringsten Starttemperaturen ($T_{\text{Onset}} \approx 170\text{ °C}$) und höchsten Reaktionsenthalpien auf.

Es treten in der Folge irreversible Zersetzungsreaktionen mit dem Elektrolyten ein. Art und Ausmaß der Reaktion ist dabei stark abhängig vom jeweiligen Kathodenmaterial. In Rkt. 23

ist beispielhaft die Oxidation von Ethylencarbonat an Lithiumcobaltatkathoden skizziert²⁷⁵. Die Reaktion verläuft wie die Elektrolytreduktion stark exotherm und führt zur Freisetzung von gasförmigen Produkten und Wasser ($T_{\text{Onset}} \approx 190\text{ °C}$, $\Delta H \approx 500\text{ J/g}$)²⁷⁴.

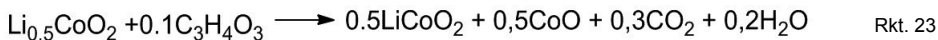
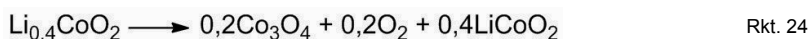


Tabelle 22: Werte für T_{Onset} der thermischen Reaktion von $\text{Li}_{0,49}\text{CoO}_2$ mit PC-Elektrolyt und verschiedenen Salzen²⁷⁴

Nr.	Salz	$T_{\text{Onset}} [\text{°C}]$
1	Lithiumtetrafluoroborat, LiBF_4	240
2	Lithiumhexafluorophosphat, LiPF_6	230
3	Lithiumperchlorat, LiClO_4	250
4	Lithiumtriflat, LiOTf	180
5	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid, LiTFSI	192
6	Lithiumbis(pentafluorethylsulfonyl)imid, LiBETI	190
7	PC ohne Salz	190
8	Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat ohne Salz ²⁷⁶	170

3b) Zersetzung des Kathodenmaterials unter O_2 -Freisetzung

Simultan zur Degradation der SEI, befördert durch die aus der Elektrolytoxidation freigesetzte Reaktionswärme, zersetzt sich das Bulk Kathodenmaterial²⁷⁷⁻²⁷⁹. Die Bruttoreaktion der Zersetzung von Lithiumcobaltat ist in Rkt. 24 veranschaulicht. Das stark oxidierende Co^{IV} wird dabei unter Freisetzung von O_2 , unter Bildung von $\text{LiCo}^{\text{III}}\text{O}_2$ und $(\text{Co}^{\text{III/IV}})_3\text{O}_4$, reduziert. Für dieses Beispiel ist die Zersetzung exotherm ($T_{\text{Onset}} \approx 290\text{ °C}$, $\Delta H \approx 146\text{ J/g}$)²⁷⁴.



Die Zersetzung des Bulk Kathodenmaterials auf LiNiO_2 -Basis wurde mittels in situ XRD und TGA-MS untersucht²⁸⁰. Dies ergab, dass die Degradation des Bulkmaterials in zwei Stufen abläuft. Zunächst erfolgt der kinetisch kontrollierte, exotherme Übergang der Schichtstruktur in eine stabilere Spinellstruktur (1. $T_{\text{Onset}}(\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2) = 200\text{ °C}$). Darauf folgt die endotherme Dekomposition der Spinellphase unter Bildung einer NaCl -Struktur (2. $T_{\text{Onset}}(\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2) = 265\text{ °C}$). Beim letzten Schritt wird O_2 frei gesetzt. Ein ähnlicher Mechanismus wird für Co und Mn basierte Schichtoxide sowie Mn basierte Spinelle angenommen²⁸¹. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Abfolge der thermisch initiierten Kathoden-Elektrolytreaktion. So beobachteten unter anderem Yamaki et al., dass die Reaktion eines Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten mit $\text{Li}_{0,49}\text{CoO}_2$ in zwei Stufen erfolgt²⁷⁴. Die erste Stufe hat eine Starttemperatur von 190 °C und wird mit der Elektrolytoxidation an der Li_xCoO_2 -Oberfläche in Zusammenhang gebracht. Die zweite Stufe beginnt ab 230 °C und wird auf die O_2 -Oxidation des Elektrolyten zurückgeführt, die aus der Zersetzung von Li_xCoO_2 resultiert.

Letztere ist für Ethylencarbonat in Rkt. 25 dargestellt. Die chemische Oxidation unter Freisetzung von H_2O und CO_2 verläuft stark exotherm ($T_{\text{Onset}} \approx 290\text{ °C}$, $\Delta H \approx 1.000\text{ J/g}$)²⁷⁴. Die Zersetzung des Lösungsmittels an Anode (Rkt. 22), Kathode (Rkt. 23, Rkt. 25) und in

Substanz (Rkt. 19) führt überwiegend zu gasförmigen Produkten. Dementsprechend kann es zur Explosion von LiBs kommen. Außerdem können sich die Zellen durch Verdampfen der volatilen, konventionellen organischen Lösungsmittel ($T_{\text{Sdp}}(\text{DMC}) = 91\text{ °C}$) aufblähen. Die Lösungsmittel weisen zudem niedrige Flammpunkte auf¹¹⁹.



Rkt. 25

Zusammenhang zwischen Energiedichte (E_m) und Enthalpie der thermischen Zersetzung (ΔH) des Kathodenmaterials

Die Energiedichte E_m von Elektrodenmaterialien korreliert mit dem Potential und der spezifischen, gravimetrischen Kapazität Q_m (Gl. 2). Diese Parameter sollten theoretisch ebenfalls mit der Reaktionswärme aus der Zersetzung der Materialien korrelieren. In Abbildung 90 sind die gravimetrischen Energiedichten (E_m in Lithiumhalbzellen) gegen die Reaktionsenthalpien (ΔH in J pro g des Aktivmaterials) einiger Kathodenaktivmaterialien aufgetragen. Soweit vorhanden sind für jedes Material mehrere Werte für ΔH aus verschiedenen Studien mit ähnlichen Elektrolytsystemen ($\sim 1\text{M LiPF}_6$ in organischen Carbonaten) extrahiert worden. Es wird deutlich, dass große Abweichungen in den Werten für ΔH auftreten (bis zu 400 % für NCA).

Dies ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Verhältnisse von Elektrolyt zu Feststoff zurückzuführen²⁰⁶. Außerdem hat die Heizrate, die in den betrachteten Studien nicht einheitlich ist, einen großen Einfluss auf das Integral für ΔH . Unterschiedliche Partikelgrößen führen zu verschiedenen Verhältnissen von Oberflächenschicht zu Bulkmaterial, woraus ebenfalls Abweichungen für ΔH resultieren können (siehe auch Kapitel 8.2.3).

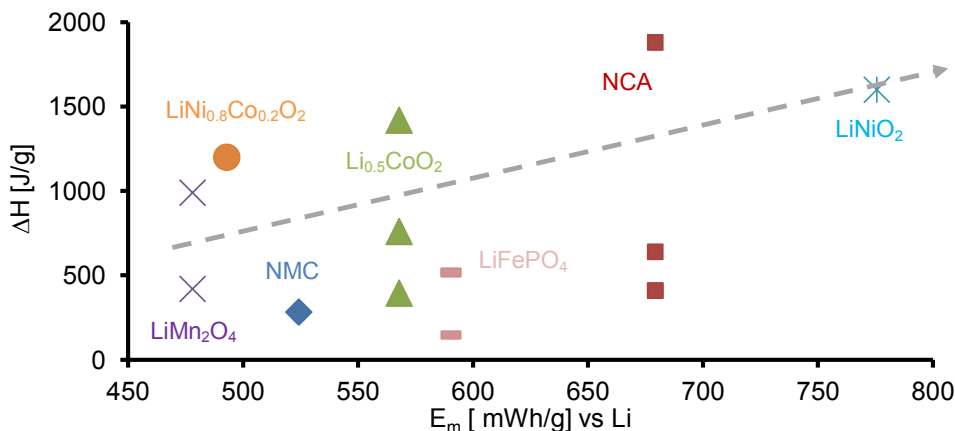


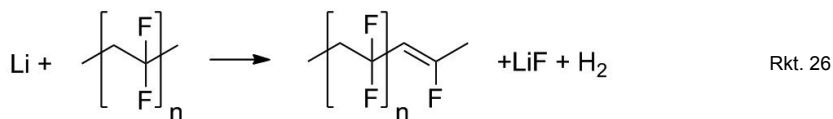
Abbildung 90: Spezifische Reaktionsenthalpie (ΔH) der Reaktion des konventionellen organischen Elektrolyten ($\text{LiPF}_6\text{-1M}$) mit verschiedenen Kathodenmaterialien bezogen auf die Masse des Kathodenmaterials in Abhängigkeit von der spezifischen Energiedichte (E_m) der Kathodenaktivmaterialien gegen Lithium ohne Berücksichtigung der Li-Masse: LiMn_2O_4 : violette Markierung^{278, 282}, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: orange Markierung²⁷⁶, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$: NMC, blaue Markierung²⁶², $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$: grüne Markierung^{275-276, 278}, LiFePO_4 : rosa Markierung^{276, 283}, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$: NCA, rote Markierung^{276, 284-285}, LiNiO_2 : hellblaue Markierung²⁰⁶.

Dennoch ist ein Zusammenhang zwischen spezifischer Energiedichte und ΔH erkennbar. Wie die gestrichelte Linie in Abbildung 90 verdeutlicht, ist E_m näherungsweise proportional zu ΔH . Daraus lässt sich ableiten, dass für LiBs mit Hochenergiekathoden (E_m vs Li > 600 Wh/kg) auch immer ein nicht zu vernachlässigendes Sicherheitsrisiko aus der Zersetzung des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten herrührt ($\Delta H > 1\text{ kJ/g}$; das entspricht

1/4 von der spezifischen Energiemenge von TNT, die Gasmenge ist jedoch wesentlich geringer).

4) Binderzersetzung

Bei höheren Temperaturen (~250 °C) kommt es zu Nebenreaktionen des in der Regel fluorhaltigen Bindermaterials (PVdF) mit der lithiierten Anode. Die Dehydrofluorinierung stellt dabei die am häufigsten dokumentierte Zersetzungsreaktion dar. Sie läuft stark exotherm ab und ist in Rkt. 26 aufgestellt ($T_{\text{Onset}} \approx 250 \text{ °C}$, $\Delta H \approx 1.200 \text{ J/g}$)²⁸⁶.



Ein weiterer Zersetzungsmechanismus des Bindermaterials ist die reduktive Depolymerisation (siehe Rkt. 27)¹⁹⁷.

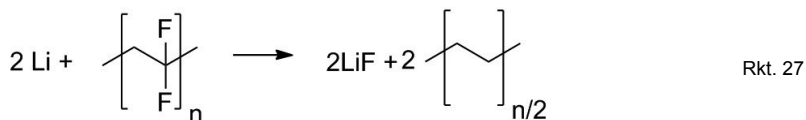


Abbildung 91 zeigt die Reaktionsfolge für ein vollständig lithiiertes MCMB 25-28 Elektrodenkomposit mit einem LiPF_6 basierten Flüssigelektrolyten und einem PVdF-Binder²⁸⁷. Ohne Elektrolyt setzt die Reaktion erst bei über 200 °C ein (Abbildung 91, gestrichelte Linie). Es wird deutlich, dass neben den Degradationsprozessen, die in Abschnitt „2) Degradation der SEI, Reduktion des Lösungsmittels an der Anode“ beschrieben sind, die Zersetzung des Binders einen großen Anteil an der gesamten freigesetzten Reaktionswärme aufweist (66 %).

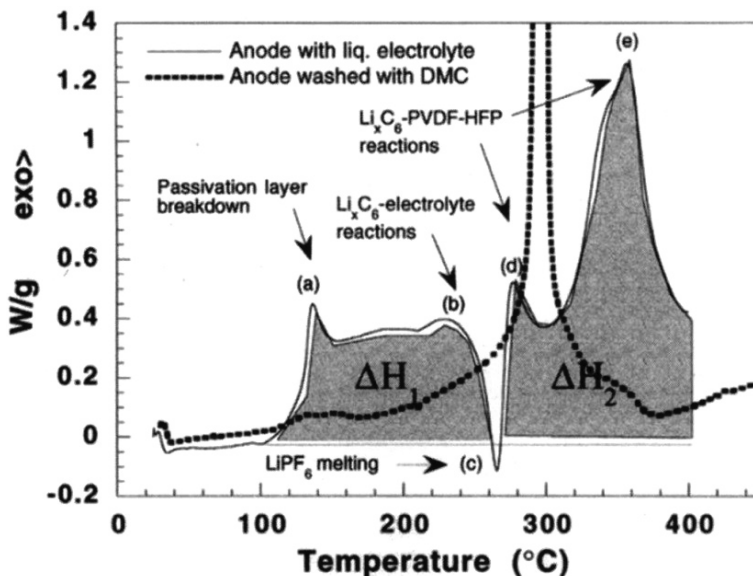


Abbildung 91: Thermische Zersetzung des Graphitnadenkomposits einer LiB in Abhängigkeit von der Temperatur²⁸⁷.

4.4.1.1 Einfluss der BET-Oberfläche

Es besteht eine Abhängigkeit für ΔH von der Oberfläche der Elektrodenmaterialien. So zeigten Tarascon et al. einen direkten Zusammenhang zwischen der zunehmenden BET-Oberfläche des Aktivelektrodenmaterials und der Erhöhung von ΔH für verschiedene Graphitanodenkomposite^{287, 288}. Derselbe Zusammenhang wurde für die thermische Zersetzung von Kathodenaktivmaterialien in LiPF₆-Elektrolyten gefunden²⁷⁹. Dieser Zusammenhang wird darauf zurückgeführt, dass die Zersetzungsreaktion des Elektrolyten mit Oberflächenschichten (SEI) andere Reaktionsenthalpien aufweist als die der Bulkmaterialien. Der Einfluss von Partikeldurchmessern oder spezifischen Oberflächen wird in der Materialbewertung aufgrund einer oft unzureichenden Datenlage jedoch nicht mitberücksichtigt.

4.4.1.2 Einfluss des SoC

Der SoC der Aktivelektrodenmaterialien hängt stark mit dem Wert für ΔH zusammen. So steigt die Reaktionsenthalpie der Zersetzung des Anodenmaterials im Elektrolyten für zunehmende SoCs sowohl in Graphit-(Li_xC₆)²⁵⁷ als auch in Lithiumtitanatanoden (Li₇Ti₅O₁₂)²⁵⁶. Die Starttemperaturen zeigen keinen direkten Zusammenhang mit dem SoC. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 92 für die beiden Anodenmaterialien veranschaulicht. Die Daten wurden dabei in einem Temperaturbereich bis zu 400 °C erhalten. Für Li₇Ti₅O₁₂ wird eine mittlere T_{Onset} von 125 °C beobachtet, für Li_xC₆ wird ein gemittelter Wert von 95 °C erhalten. Es wird weiterhin beobachtet, dass sowohl die Werte von ΔH der Anoden-Elektrolytreaktion (Rkt. 22)²⁵⁷ als auch der Anoden-Binderreaktion (Rkt. 17)²⁸⁶ mit zunehmendem SoC steigen. Komplett delithierter Graphit reagiert demnach mit einer wesentlich geringeren Wärmetönung ($\Delta H(\text{C}_6) \approx 7 \text{ kJ/mol}$) als die lithiierte Spezies ($\Delta H(\text{LiC}_6) \approx 950 \text{ kJ/mol}$). Die Reaktionswärme bei einem SoC von 0 % kann dabei wahrscheinlich auf die Reaktion der SEI mit dem Elektrolyten zurückgeführt werden.

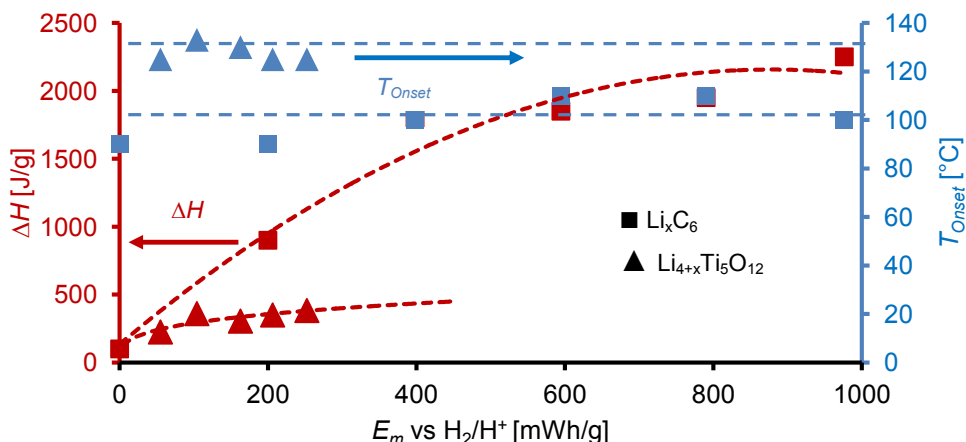


Abbildung 92: Reaktionsenthalpie ΔH (rot) und Starttemperatur T_{Onset} (blau) der Zersetzung von Li_xC₆ (■) und von Li_{4+x}Ti₅O₁₂ (▲) in Abhängigkeit von der umgesetzten spezifischen Energie (gegen SHE). Diagramm auf Grundlage von Untersuchungen von Yang (Li_xC₆)²⁵⁷ und Tarascon et al. (Li_{4+x}Ti₅O₁₂)²⁵⁶.

Für die kathodenseitigen Nebenreaktionen wird in der Regel eine Zunahme von ΔH und eine Abnahme von T_{Onset} für steigende SoCs des Kathodenaktivmaterials beobachtet²⁷⁸. Wie in Abbildung 93 für die Zersetzung eines NMC basierten Kathodenkomposits veranschaulicht, können dabei Abweichungen von bis zu 300 % für ΔH (~20 vs 60 kJ/mol) und T_{Onset} (~100 vs 300 °C) auftreten²⁶². Dies ist der Grund dafür, dass für einen Großteil der übergangsmetall-

basierten Materialien der SoC-Bereich der Kathode begrenzt wird. Für NMC basierte LiBs werden die Entlade- und Ladeschlussspannungen (EoC) der Zellen so geregelt, dass der Lithiierungsgrad (x_{Li}) des Kathodenmaterials bei einem SoC von 100 %, 0,55 beträgt.

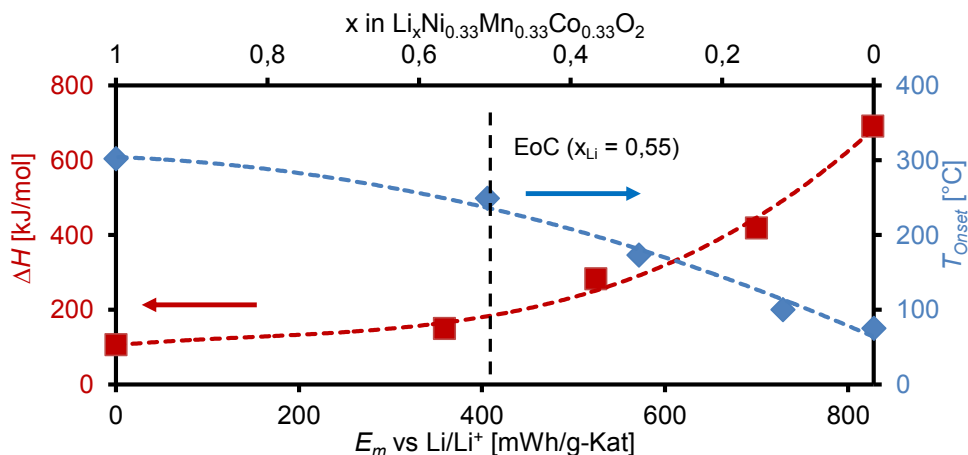


Abbildung 93: Reaktionsenthalpie ΔH (rot) und Starttemperatur T_{Onset} (blau) der Zersetzung eines $Li_xNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$ (NMC)-Kathodenmaterials in Abhängigkeit vom dem Ladungszustand. Diagramm auf Grundlage von Untersuchungen von Haiyan et al.²⁶².

Dementsprechend liegt ein direkter Zusammenhang zwischen den Sicherheitsparametern und dem SoC vor. Dies führt dazu, dass die Lagerung und der Transport von LiBs vorwiegend entladen erfolgt. In der Bewertung der LiB-Komponenten werden die Werte von ΔH und T_{Onset} der vollgeladenen Elektrodenmaterialien (SoC = 100 %) in LiPF₆ basierten Elektrolyten herangezogen.

4.4.1.3 Anteile von ΔH der Einzelreaktionen

Wenn man die im Anhang (siehe Kapitel 8.2.3) aufgestellten Parameter für ΔH in eine Modell-18650-Zelle überträgt, so erhält man die in Abbildung 94 skizzierte Aufteilung der verschiedenen, thermisch initiierten Nebenreaktionen an der gesamten Reaktionsenthalpie. Es werden dabei folgende Annahmen getroffen: der Elektrolyt ist im Überschuss vorhanden, das molare Verhältnis von Anode (Graphit) zu Kathode (LiCoO₂) beträgt 1:2, die Elektrodenkomposite sind mit PVdF-Binder (10 m-%) und Super-P-Leitfähigkeitsadditiv (10 m-%) verarbeitet, die Zelle weist einen SoC von 100 % auf und herkömmliche Elektrolyte auf LiPF₆-Basis mit organischen Carbonaten werden eingesetzt.

Es ergibt sich, dass die Enthalpien der Anoden- und Kathodenreaktionen in einem Temperaturbereich von 60 bis 400 °C zu einem Anteil von 1/3 (15 kJ) und 2/3 (36 kJ) zur gesamten Reaktionsenthalpie beitragen. Für die Anodenzersetzungsreaktion macht der Anteil der Binderreaktion etwa 2/3 (10 kJ) der Anodenreaktionsenthalpie aus. Für die kathodenseitige Zersetzung entsteht demgegenüber der Hauptteil der Reaktionsenthalpie durch die Oxidation des Lösungsmittels (~91 %, 33 kJ). Diese erfolgt wie in den Kapitel 3a) und 3b) dargelegt in zwei Stufen. Die elektrische Oxidation am Kathodenmaterial nach Degradation der Kathodenoberflächenschicht (SEI) macht 1/3 der Reaktionswärme aus (11 kJ). Die Oxidation mit Sauerstoff, der aus der Zersetzung des Kathodenmaterials entsteht, macht mit 22 kJ den Hauptteil der Reaktionswärme aus. Der Anteil der Zersetzung des Kathodenmaterials beträgt 9 % (3,2 kJ). Die chemische Oxidation des Lösungsmittels durch O₂ (Rkt. 25) aus der Kathodenzersetzung macht 60 % (22 kJ) der Enthalpie der

Kathodendegradation aus, während die elektrochemische Oxidation (Rkt. 23) einen Anteil von 30 % aufweist (11 kJ).

Daraus kann abgeleitet werden, dass:

- die Erhöhung der Stabilität des Elektrolyten gegenüber Reduktion eine Verringerung der Enthalpie der Anodendegradation um etwa 1/3 mit sich bringt,
- der Wert für ΔH aus der Anodendegradation durch die Optimierung des Bindermaterials erheblich gesenkt werden kann,
- die Reaktionsenthalpie aus der Degradation der Kathode durch eine Optimierung der Elektrolytstabilität gegenüber Oxidation (30 %)
- und durch die Vermeidung der Erzeugung von O_2 aus der Zersetzung der Kathode (70 %) erheblich gesenkt werden kann.

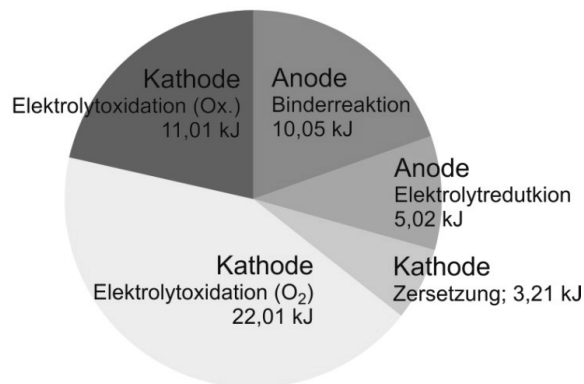


Abbildung 94: Simulierter Anteil der erzeugten thermischen Energie aus der thermischen Zersetzung einer 18650-LiB (Graphit, $LiCoO_2$) mit 2,5 Ah und Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ $LiPF_6$ -(1/1/1M) Elektrolyt auf Grundlage von Literaturwerten für die thermische Zersetzung der Einzelkomponenten.

Daraus kann abgeleitet werden, dass durch Sicherheitsmechanismen, welche die Zuführung des Elektrolyten zu den Elektroden verhindert, die Reaktionsenthalpie stark abgesenkt werden kann. Es muss weiterhin berücksichtigt werden, dass der Elektrolyt nicht stöchiometrisch für die Zersetzungsreaktion in LiBs vorliegt und deshalb die realen Reaktionsenthalpien nicht den theoretischen Werten entsprechen.

4.4.2 Elektrisch initiierte Nebenreaktionen

Das Verhalten der LiB-Komponenten im Falle einer Überladung oder Tiefentladung ist ebenso ausschlaggebend für Sicherheitsprobleme²⁸⁹. Tiefentladung führt, wie im Kapitel 5.5 näher erläutert, zur Korrosion des Cu-Stromkollektors²⁹⁰. Beim Wiederaufladen einer tiefentladenen Batterie kommt es durch elektrochemisches Abscheiden des gelösten Cu durch Bildung von Dendriten zum Kurzschluss und daraus folgend zum Thermal Runaway.

Bei einer Überladung kann sich Li, wie im Kapitel 4.3 näher beschrieben, elementar an der Graphitanode abscheiden. Eine weitere mögliche Folge ist die Ausbildung von Metalldendriten, die zu Kurzschlüssen und somit zum Thermal Runaway führen können²³⁰. Außerdem reduziert das abgeschiedene Metall aufgrund fehlender Passivierung, analog zum lithiierten Graphit (Rkt. 22), das Lösungsmittel und das Li-Salz des Elektrolyten²⁹¹. Entsprechend erhöht sich die Reaktionsenthalpie von kohlenstoffbasierten Anoden bei zunehmendem SoC²⁹².

Lithiumdeposition tritt insbesondere bei hohen Strömen und niedrigen Temperaturen auf, da der Interkalationsprozess bei niedrigen Temperaturen nur eine langsame Kinetik aufweist. So sinkt der Lithium-Diffusionskoeffizient in Graphit von $\tilde{D}_{Li}(RT) \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁹⁸ bei Raumtemperatur auf $\tilde{D}_{Li}(-35^\circ\text{C}) \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ab²³⁰.

An der Kathode führt Überladung zur verstärkten Reaktion des delithiierten Metalloxids mit dem Elektrolyten sowie in der Regel zu einer Absenkung von T_{Onset} und einer Erhöhung von ΔH für die Kathodenelektrolytoxidation (siehe auch Abbildung 93)^{213, 293}. Zudem tritt gegebenenfalls die Zersetzung der Bulk Kathodenmaterialien oder eine Erniedrigung der Starttemperatur der Zersetzungsreaktion auf²⁹⁴. Besonders stark oxidierende Wirkung findet man für Materialien, bei denen im delithiierten Zustand Co^{IV} oder Ni^{IV} vorliegt. Man kann daher zwischen unabhängig vom Lithiierungsgrad stabilen ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xFePO_4) und, ab einem bestimmten Lithiierungsgrad, instabilen Kathodenmaterialien (Li_xNiO_2 , Li_xCoO_2) unterscheiden. Letztere haben ein chemisches Stabilitätsfenster für den Lithiierungsgrad, welches beim Betrieb nicht verlassen werden sollte. Diese Kathodenmaterialien müssen in kompletten LiBs im Überschuss eingesetzt werden, um den kritischen Lithiierungsgrad nicht zu unterschreiten. Die Zellen werden in Folge dessen anodenlimitiert gebaut. Bei Überladung wird demnach der kritische Lithiierungsgrad in der Kathode unterschritten und anodenseitig Li metallisch abgeschieden. Dieses Problem führt in vielen Fällen zum Thermal Runaway von kommerziellen LiBs²⁶¹. In diesem Zusammenhang wird der maximal nutzbare Lithiierungsgrad ($x_{\text{Li-rev}}$) des Kathodenmaterials als ausschlaggebender Kennwert definiert (siehe auch Kapitel 4.3).

4.4.3 Schutzvorrichtungen und Entwicklung

Es existiert eine Vielzahl von Schutzvorrichtungen, um Sicherheitsvorfälle in LiBs auf Zell- oder Batterieebene zu vermeiden. Eine Aufstellung mit skizzierten Mechanismus, Temperaturbereich und Art des Schutzes ist in Tabelle 23 zu finden. Man kann zwischen reversiblen und irreversiblen Mechanismen unterscheiden. Irreversible Technologien setzen beim Erreichen kritischer Parameterwerte die Zelle dauerhaft außer Betrieb, während reversible die Zelle freigeben, wenn sich die sicherheitskritischen Parameter wieder normalisiert haben.

Die Schutzvorrichtungen können in die folgenden Kategorien unterteilt werden:

- auf globaler Zellebene (**Global**) hält das Batteriemanagementsystem (Eintrag 1) die Zelle in einem sicheren Temperatur- und Ladungsbereich,
- die Optimierung des Zelldesigns (**Zelldesign**) sorgt dafür, dass T_{Onset} für den Thermal Runaway möglichst nicht erreicht wird (Zellkonstruktion, Eintrag 2; Zellkühlung, Eintrag 3),

- gesteuert über die Zelltemperatur (T_{Zelle}) verhindern Thermo-sicherung (Eintrag 4), Flame-Retarder (Eintrag 5) und Shut-Down-Separatoren (Eintrag 6) den Thermal Runaway,
- eine durch die unkontrollierte Erhöhung des Zellinnendrucks (p_{Zelle}) hervorgerufene Explosion wird durch Einführung eines Current-Interruption Device (Eintrag 7) und von Überdruckventilen (Eintrag 8) vermieden,
- der Einsatz von Redoxshuttles (Eintrag 9) sowie internen und externen Elementen mit positivem Temperaturkoeffizient (PTC-Element, Eintrag 10 und 11) unterbindet Sicherheitsprobleme durch Überladung (U_{Zelle}).

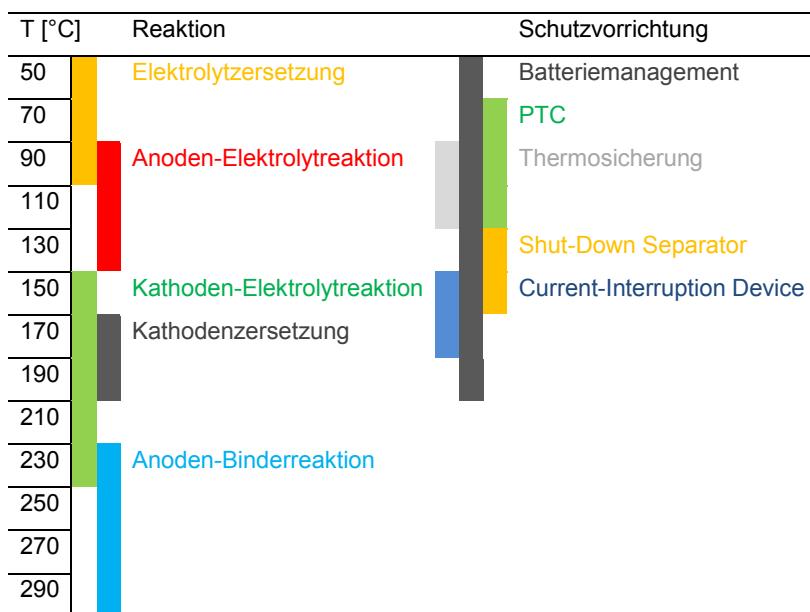
Tabelle 23: Übersicht von Schutzvorrichtungen in LiBs

Nr.	Technologie	Ort	Mechanismus	T (°C)	Art	Bemerkung
1	Batterie-management	Batterie	U- und T-Grenzparameter werden nicht über- bzw. unterschritten	-20 - 200	rev.	Global
2	Zell-konstruktion	Batterie	Gleichmäßige T und gute Wärmeleitung Explosionssicher		rev.	Zelldesign
3	Zellkühlung	Batterie	Erniedrigung von T		rev.	Zelldesign ²⁹⁵
4	Thermo-sicherung	extern vor Pol	ab T_{Smp} von Legierung wird Kontakt durch Schmelzen unterbrochen	~90	irrev.	T_{Zelle} ²⁹⁶
5	Flame-Retarder	Additiv-Elektrolyt	Vermeiden Feuer und Explosion		irrev.	T_{Zelle} ¹⁸⁹
6	Shut-Down-Separator	intern, Separator	ab T_{Smp} werden Poren für LM geschlossen,	125-160	irrev.	T_{Zelle} , R steigt stark an ^{297,285}
7	Current-Interruption Device	extern vor Pol	ab Grenzzelldruck wird elektrischer Kontakt unterbrochen	~140	irrev.	p_{Zelle} ^{296, 298}
8	Überdruck-ventil	extern in Bat.-kopf	Zelldruck wird abgelassen und Explosion verhindert		irrev.	p_{Zelle} ²⁹⁶
9	Redox-shuttle	Additiv-Elektrolyt	Abfangen irreversibler Nebenreaktionen	2-4V	rev.	U_{Zelle} ¹⁹⁴
10	Positive T-Coefficient (PTC)-Element	extern, vor Pol	R(T) – positiver T-Koeffizient, Überladungsschutz	60-125	rev.	U_{Zelle} ²⁹⁶
11	PTC-Element	intern, Bat.-Kopf	R(T) – positiver T-Koeffizient, Überladungsschutz	60-125	rev.	U_{Zelle} , R steigt kontinuierlich ²⁹⁶

Auf die Mechanismen der Schutzvorrichtungen wird nicht näher eingegangen, sondern auf weiterführende Literatur verwiesen (siehe Tabelle 23).

In Tabelle 24 sind die Temperaturbereiche thermisch initiiertter Nebenreaktionen und Schutzvorrichtungen aufgestellt. Es wird deutlich, dass jeder chemische Degradationsprozess einer Schutzvorrichtung zugeordnet werden kann. So greifen PTC-Element (Tabelle 23-Eintrag 10, 11) und die Thermo­sicherung (Eintrag 4) in die Anoden-Elektrolytreaktion ein. Letztere sorgt für die elektrische Separierung von Anode und Kathode. Können diese die fortschreitende Erwärmung nicht verhindern, sorgen Shut-Down Separatoren (Eintrag 6) und das Current-Interruption Device (Eintrag 7) für eine mechanische und elektrische Separierung der Elektrodenräume. In der Regel können so Sicherheitsvorfälle durch Erwärmung, Kurzschluss oder Überladung durch geeignete Schutzvorrichtungen vermieden werden⁶¹.

Tabelle 24: Temperaturbereich thermisch initiiertter Nebenreaktionen und von thermischen Schutzvorrichtungen in LiBs



4.4.3.1 Entwicklung

Über die bestehenden Schutzvorrichtungen hinaus wird vor allem an neuen, sichereren Konzepten der Zellchemie gearbeitet. Diese sorgen dafür, dass die Starttemperatur T_{Onset} für den Thermal Runaway erhöht und die Enthalpie ΔH der Zersetzungsreaktion verringert wird.

Die Forschung an neuen, stabileren Elektrolyten (siehe auch Kapitel 4.3) ist eine wichtige Komponente zur Optimierung der Zellchemie. So können durch Einsatz neuer ionischer Flüssigkeits-²⁹⁹⁻³⁰³, Fest-^{272, 282} oder Gelelektrolyte³⁰⁴ die Sicherheitseigenschaften derzeitiger Elektrodenmaterialien signifikant verbessert werden. Diese sind zudem in der Regel nichtbrennbar. Durch Verwendung von Additiven³⁰⁵ oder neuartigen Li-Salzen^{268, 306} kann die SEI stabilisiert und in Folge dessen die Onsettemperatur T_{Onset} erhöht werden. Ein ähnlicher Ansatz wird durch die gezielte Beschichtung der Aktivelektrodenmaterialien verfolgt³⁰⁷⁻³⁰⁸.

Das Konzept der Entwicklung von Niedrigenergieelektroden, wie Lithiumeisenphosphatkathoden (LiFePO_4) und Lithiumtitanatanoden ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), kann die Sicherheit von LiBs ebenfalls verbessern^{256, 309-310}. $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist zudem in der Lage O_2 aus der

Kathodenzersetzungs-reaktion aufzunehmen²⁵⁶. So wird die Kathoden-Elektrolytreaktion stark eingeschränkt. Ein großer Teil von ΔH kommt durch die Reaktion der Anode mit dem Bindermaterial zustande. Dementsprechend wird für die Anode an der Substitution der derzeitig eingesetzten Fluoro-polymerbinder, beispielsweise durch CMC¹⁹³ oder polyphenyletherbasierte Polymere²⁸⁶, gearbeitet.

In einem dritten Entwicklungskonzept wird der Fortgang von thermisch oder elektrisch initiierten Nebenreaktionen verhindert. In diesem Zusammenhang wird an neuartigen Flame Retarders³⁰⁵ und Redoxshuttles¹⁹⁴ geforscht. Eine bessere Wärmeabführung und gleichmäßigere Temperaturverteilung in LiBs wird durch die Optimierung der Wärmeleitfähigkeit im Elektrodenkomposit erreicht. So konnte von Ganther et al. durch Substitution des Leitfähigkeitsrußes in $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ -Kathoden durch CNTs eine Optimierung der Sicherheitseigenschaften in Form einer verminderten Reaktionsenthalpie und einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit beobachtet werden³¹¹. Die Einführung von mechanisch und thermisch stabileren Separatoren, wie etwa das von der Evonic entwickelte keramische Separion, führt ebenfalls zu einer Optimierung der Sicherheitseigenschaften.

4.4.4 Bewertung

Die Betriebssicherheit von LiBs wird vorwiegend durch Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten, der Reaktion des Anoden- und Kathodenaktivmaterials mit dem Elektrolyten, der Degradation des Kathodenreinmaterials, der Reaktion des Anodenbinders mit dem Anodenmaterial sowie der Korrosion des Anodenstromkollektors beeinflusst. Die Eigenschaften dieser Komponenten werden durch folgende Parameter quantitativ erfasst:

- die Stabilität des Elektrolyten; diese wird beschrieben durch die Starttemperatur (T_{Onset}) der Elektrolytzersetzung an der Anode sowie den Siedepunkt T_{Sdp} und den Flammpunkt T_F des Elektrolyten,
- die Beständigkeit der Anode gegenüber einem Standardelektrolyten; diese kann durch die Reaktionsenthalpie ΔH und die Starttemperatur T_{Onset} erfasst werden,
- die Stabilität der Kathode gegenüber einem Standardelektrolyten; sie ist durch die Reaktionsenthalpie ΔH und die Starttemperatur T_{Onset} charakterisiert,
- die Widerstandsfähigkeit des reinen Kathodenmaterials gegenüber Zersetzung; diese kann anhand der Dekompositionstemperatur T_{Dekomp} des vollgeladenen Materials sowie dem maximal nutzbaren Lithiierungsgrad $x_{\text{Li-rev}}$ abgeleitet werden,
- die Stabilität des Stromkollektors; diese wird hauptsächlich durch das Potential der anodenseitigen Auflösung limitiert,
- den Schmelzpunkt des Separators; er definiert die Temperatur, ab der ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode das thermische Durchgehen der Zelle beschleunigt.

Die Kennwerte werden weitgehend anhand von Mittelwerten verschiedener Studien erstellt. Für die Bewertung der Sicherheit ($\text{BW}(T_{\text{Onset}})$; $\text{BW}(\Delta H)$) von Kathoden stellt die Onsettemperatur und Enthalpie der Reaktion von konventionellen organischen Lösungsmittel-elektrolyten auf Basis von LiPF_6 mit geladenen Lithiumeisenphosphatkathoden einen Wert von 10 ($T_{\text{Onset}}(\text{FePO}_4) = 250^\circ\text{C}$, $\Delta H(\text{FePO}_4) = 147 \text{ J/g}$)²⁷⁸ und die jeweiligen Werte von geladenen Lithiumnickelmanganoxiddkathoden ($T_{\text{Onset}}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4) = 80^\circ\text{C}$)²⁷⁸ und Lithium-nickeloxiddkathoden ($\Delta H(\text{Li}_{0,4}\text{NiO}_2) = 1.600 \text{ J/g}$)²⁷⁸ einen Wert von 1 dar.

Der Bewertungsfaktor für die Dekompositionstemperatur $\text{BW}(T_{\text{Dekomp}})$ wird anhand des Wertes von reinem, geladenen Lithiummanganoxid mit einer Dekompositionstemperatur von $T_{\text{Dekomp}}(\text{MnO}_2) = 385^\circ\text{C}$ ²⁸⁹ (10) und der von reinem, geladenen Lithiummanganphosphat-kathoden mit einem Wert von $T_{\text{Dekomp}}(\text{MnPO}_4) = 120^\circ\text{C}$ ²⁷⁸ (1) definiert. Für die Bewertung des maximal nutzbaren Lithiierungsgrades von Kathoden $\text{BW}(x_{\text{Li-rev}})$ stellt Lithiumcobaltoxid einen Wert von 1 ($x_{\text{Li-rev}}(\text{LiCoO}_2) = 0,5$)²⁵⁵ und der reversible Lithiierungsgrad von Lithium-eisenphosphat einen Werte von 10 ($x_{\text{Li-rev}}(\text{LiFePO}_4) = 1$) dar.

Für die Bewertung von Anoden reicht die Bewertungsskala von dem Wert für die Onsettemperatur und Enthalpie der Reaktion von konventionellen organischen Lösungsmittel-elektrolyten auf Basis von LiPF_6 mit geladenen Lithiumtitanatanoden 10 ($T_{\text{Onset}}(\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 125^\circ\text{C}$, $\Delta H(\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 383 \text{ J/g}$)²⁵⁶, bis zu den jeweiligen Werten für geladene, natürliche Graphitanoden 1 ($T_{\text{Onset}}(\text{LiC}_6) = 80^\circ\text{C}$, $\Delta H(\text{LiC}_6) = 2.250 \text{ J/g}$)²⁵⁷.

Die Bewertung der Sicherheit in Abhängigkeit von dem Elektrolyten wird im Kapitel 5.4 erläutert. Die Parameter müssen, entsprechend der jeweiligen Applikation, bestimmte Mindestwerte erfüllen. In Tabelle 25 sind applikationsspezifische Anforderungen für LiBs aufgestellt. Die Werte für T_{max} beschreiben die Maximalwerte der Temperatur während des Herstellungsprozesses. Für EV und HEV liegen diese über den üblichen Starttemperaturen für den Thermal Runaway. Eine Schädigung der Batterie wird dadurch vermieden, dass die LiB während der Produktion entladen vorliegt. Entladene Zellen unterliegen in der Regel keinem Thermal Runaway. Aus dem für die Anwendung geforderten Temperaturbereich folgt, dass der Schwellenwert von T_{Onset} für den Thermal Runaway der LiB im Falle EV und HEV größer als 85°C sein muss. Dieser ist hauptsächlich abhängig von der Zersetzung des

Elektrolyten und damit mit dem verwendeten Li-Salz verknüpft. Somit können für diese Anwendungen keine LiPF_6^- ($T_{\text{Onset}} = 80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$) und LiBF_4 basierten ($T_{\text{Onset}} = 60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$) Elektrolyte verwendet werden. Weitere Auswirkungen auf Sicherheitsaspekte haben sowohl die Kühlungsart als auch der Zellbautyp. Diese werden in der Bewertung jedoch vernachlässigt.

Tabelle 25: Für Sicherheitsaspekt ausschlaggebende Anforderungen an LiBs für verschiedene Applikationen¹⁸⁵

	EV	HEV	Stat
$T_{\text{max}} [^\circ\text{C}]^{\text{a}}$	125	125	30
T-Bereich $[^\circ\text{C}]^{\text{b}}$	-30 - 85	-30 - 85	10 - 30
Kühlungsart	Wasser	Wasser	Luft
Bautyp ^c	HE	HP	HE
Ausschluss	LiPF_6 , LiBF_4		
	Li, Sn, S, LiCoO_2 , LiNiO_2		

[a]: Absolute Temperaturmaximalwerte während des Herstellprozesses, [b]: Temperaturbereich während der Applikation, [c]: Unterscheidung zwischen energie- (HE) und leistungsoptimierten (HP) Zelltypen.

Wie bei verschiedenen Untersuchungen des thermischen Verhaltens von LiBs gezeigt, steigt die Zelltemperatur im Falle eines Thermal Runway auch ohne Feuer, Explosion oder Gasaustritt einzuleiten, auf bis zu $250\text{ }^\circ\text{C}$ an (siehe auch Tabelle 21)^{256, 260-261, 263}. Dies führt dazu, dass keine Aktivmaterialien eingesetzt werden können, die unterhalb dieser Temperatur schmelzen. Dazu zählen Lithium ($T_{\text{Smp}} \approx 180\text{ }^\circ\text{C}$), Schwefel ($T_{\text{Smp}} \approx 115\text{ }^\circ\text{C}$) und Zinn ($T_{\text{Smp}} \approx 230\text{ }^\circ\text{C}$). Eine mögliche Überladung und der Betrieb bei niedrigen Temperaturen ($T < 0\text{ }^\circ\text{C}$ in EV oder HEV) sind die Ursachen für den Ausschluss von Kathodenmaterialien, die ab einem bestimmten Li-Gehalt instabil sind (Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2). Wie im Kapitel 4.4.2 gezeigt, kann es bei deren Einsatz zur anodenseitigen Abscheidung von Lithium kommen. Eine weitere Ursache für Sicherheitsprobleme in LiBs ist die Kathoden-Elektrolytreaktion, die durch O_2 -Freisetzung aus dem Kathodenmaterial beschleunigt wird. Aus diesem Grund werden Kathodenaktivmaterialien ausgeschlossen, die sich in delithiertem Zustand bei unter $120\text{ }^\circ\text{C}$ Sauerstoff freisetzen. Der derzeitige eingesetzte Anodenstromkollektor (Cu) führt dazu, dass bei Tiefentladung ($U < 2,4\text{ V}$) Sicherheitsprobleme bei der anschließenden Ladung auftreten können. Dementsprechend fließt auch der kathodische Stabilitätsbereich des Stromkollektors in die Sicherheitsbewertung mit ein.

4.5 Kostenbetrachtung

Um den Marktanteil von Lithiumionenbatterien (ca. 15 % im Jahr 2010^{9(pp81-101)}) im stationären-, mobilen und Transportsektor zu erhöhen, ist eine Reduktion der spezifischen Investitionskosten $\$_{kWh}$ unerlässlich³⁹. Diese werden, wie in Tabelle 26 anhand von prognostizierten Werten einiger Studien gezeigt, in €/kWh angegeben und betragen derzeit zwischen 700 und 2.000 €/kWh.

Tabelle 26: Übersicht von prognostizierten Werten für Investitionskosten von LiBs

Institution	Erstellungsjahr	$\$_{kWh}$ [€/kWh]	Jahr
Kalhammer ³¹²	2007	210	2020
Boston Consulting Group	2009	290-364	2020
McKinsey	2009	240-355	2020
Deutscher Bundestag	2010	330-400	2020
Roland-Berger ³¹³	2011	100-300	2020
Derzeitiger Stand	2013	700-2.000	2013

Wie unter anderem in Studien von Roland Berger gezeigt, setzen sich die Kosten für eine 18650-Zelle aus folgenden Anteilen zusammen³¹³:

- Rohmaterialien (26 %),
- Verarbeitung (34 %),
- Abschreibung (30 %)
- und Energie (10 %).

Somit betragen der Anteil der Rohmaterialien und deren Verarbeitung 60 % der Kosten auf Zellebene. Nach Gaines et al. ist dieser Anteil mit etwa 75 % sogar noch höher⁸². Wie beispielsweise von Takeshita et al. für derzeitige 3,6 Ah Zellen auf Basis von LiMn_2O_4 -Kathoden gezeigt, ist der Preis des Kathodenmaterials die größte Einzelkomponente der Materialkosten³¹⁴. Dieser hängt entscheidend von der spezifischen Kapazität (Q_m), der Leitfähigkeit des Materials und dem Aufwand der Verarbeitung ab²⁸⁴. Bei reduzierter Leitfähigkeit des Materials müssen der Passivmaterialanteil erhöht und die Aktivmaterialpartikel kleiner dimensioniert werden, um die Anforderungen an die Leistungsdichte der LiB zu erfüllen (siehe Kapitel 4.2). Folglich erhöhen sich der Aufwand der Verarbeitung und die Passivmaterialkosten bei reduzierter Leitfähigkeit.

Um die Materialkosten von Lithiumbatteriekomponenten zu vergleichen, werden in der vorliegenden Arbeit die spezifischen Materialkosten ($\$_{kWh}$ in €/kWh) der jeweilig enthaltenen redoxaktiven Spezies entsprechend Gl. 70 berechnet (z.B. Co und Li für LiCoO_2). Diese bestimmen den Hauptteil der Rohmaterialkosten³¹⁵⁻³¹⁶. Dabei wird die Kapazität für eine kWh in einer LiB mit Si-Anode für Kathoden beziehungsweise mit Kompositkathode für Anoden berücksichtigt (siehe Kapitel 4.1). Diese hängt von der Nennspannung U der LiB ab.

$$\$_{kWh} = Q_{kWh} \cdot \sum \frac{1}{Q_m} \cdot \frac{M_i}{M} \cdot K_{m,i}$$

$$\text{mit } Q_{kWh} = \frac{1000\text{Wh}}{U}$$

Gl. 70

Q_{kWh} : Kapazität pro kWh mit Si-Anode; Q_m : spezifische, gravimetrische Kapazität; M : Molmasse der Verbindung; M_i : Molmasse der Komponente i ; $K_{m,i}$: gewichtsspezifische Kosten der Komponente i .

Aus den auf eine kWh bezogenen Materialkosten wird ein individueller Bewertungsfaktor für die Kostenbetrachtung von LiB-Komponenten gebildet. Dieser wird so gewählt, dass Li_2S , welches spezifische Kosten von 2,5 $\$/\text{kWh}$ aufweist, einen Faktor von 10 erhält, während LiCoO_2 mit Kosten von 56,2 $\$/\text{kWh}$ für einen Faktor von 1 steht.

Abbildung 95 veranschaulicht die spezifischen Kosten (roter Balken, $\$_{\text{kWh}}$) und die Kostenbewertungsfaktoren (schwarzer Balken, $\text{BW}(\$_{\text{kWh}})$) einiger Elektrodenmaterialien. Die gewichtsspezifischen Kosten nehmen in der Folge: Co (46,4 $\$/\text{kg}$) > Li (39,9 $\$/\text{kg}$) > Ni (21,7 $\$/\text{kg}$) > Ti (11,4 $\$/\text{kg}$) > V (6,5 $\$/\text{kg}$) >> Mn (0,16 $\$/\text{kg}$) > S (0,13 $\$/\text{kg}$) > Fe (0,09 $\$/\text{kg}$) ab³¹⁶. Die Bewertungsfaktoren für die Elektrodenmaterialien verlaufen reziprok zu den spezifischen Kosten. Dementsprechend führen hohe Co-, Ni-, V-, Ti- oder Li-Anteile zu niedrigen Kostenbewertungsfaktoren, während die mangan- und eisenhaltigen Elektrodenmaterialien hohe Kostenbewertungsfaktoren aufweisen. Beim Vergleich der Co-haltigen Materialien wird deutlich, dass die Substitution von Co durch Ni oder Mn signifikante Auswirkungen auf die Kosten hat ($\text{BW}(\$_{\text{kWh}}, \text{LiCoO}_2) = 1 \ll \text{BW}(\$_{\text{kWh}}, \text{NMC}) = 5,6$). Dementsprechend weisen LiCoO_2 , NMC und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ im Mittel niedrigere Werte für $\text{BW}(\$_{\text{kWh}})$ auf als die nickelhaltigen Materialien LiNiO_2 und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Die teilweise Substitution der Nickeläquivalente in Verbindung mit der Steigerung der Nennspannung im Nickelmanganspinell führt dabei zu einer Drittelung der spezifischen Kosten ($\$_{\text{kWh}}(\text{LiNiO}_2) = 20,8 \$/\text{kWh}$ vs $\$_{\text{kWh}}(\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4) = 7,4 \$/\text{kWh}$).

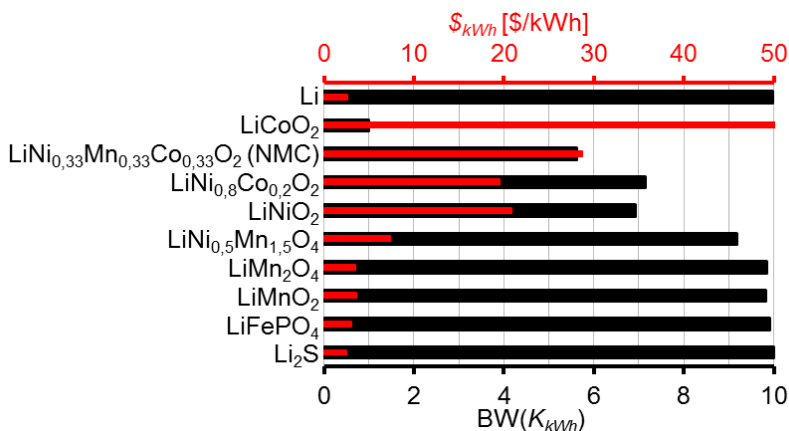


Abbildung 95: Aufstellung spezifischer Kosten ($\$_{\text{kWh}}$, roter Balken) und des Bewertungsfaktors ($\text{BW}(\$_{\text{kWh}})$, schwarzer Balken) für die Kostenbetrachtung verschiedener Elektrodenmaterialien für LiBs.

Metallischem Lithium wird aufgrund der hohen spezifischen Kapazität ($Q_m = 3.861 \text{ Ah/kg}$) und der hohen Nennspannung ein relativ hoher Kostenbewertungsfaktor $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}, \text{Li}) = 9,9$ zugeordnet. Jedes interkalationsbasierte Kathodenmaterial weist mindestens ein halbes Lithiumäquivalent pro Übergangsmetalläquivalent auf. Der Anteil dieses Äquivalents dominiert die Gesamtkosten für die Mn- und Fe-haltigen Elektrodenmaterialien. Diese weisen geringe Abweichungen in den spezifischen Kosten auf, die mit den unterschiedlichen spezifischen Kapazitäten ($Q_m(\text{LiMnO}_2) = 270 \text{ Ah/kg} > Q_m(\text{LiFePO}_4) = 170 \text{ Ah/kg} > Q_m(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 114 \text{ Ah/kg}$) und dem Kostenunterschied zwischen Mn und Fe erklärt werden können.

Schwefelbatterien können entweder aus elementarem Schwefel in Kombination mit einer lithiierten Anode (LiC_6 oder Li)³¹⁷ oder aus Li_2S mit einer delithiierten Anode hergestellt werden³¹⁸. Beide Varianten erfordern den Zusatz von zwei Li-äquivalenten pro Schwefeläquivalent. Dementsprechend werden die Kosten von Li_2S bewertet. Diese sind mit $\$_{\text{kWh}}(\text{Li}_2\text{S}) = 2,5 \$/\text{kWh}$ geringer als die von LiFePO_4 ($\$_{\text{kWh}}(\text{LiFePO}_4) = 3,0 \$/\text{kWh}$).

Um Zielkosten von 100 €/kWh auf Zellebene zu erreichen, müssen die Rohmaterialkosten bei einem Anteil von 26 % an den Gesamtkosten³¹³ und einem angenommenen Dollarkurs von 1,3263 \$/€ (August, 2012) unterhalb von 34,5 \$/kWh liegen. Unter der Annahme, dass der Anteil des betrachteten Aktivmaterials die Hälfte der Gesamtrohstoffkosten ausmacht, müssen die spezifischen Kosten des Materials weniger als 17,2 \$/kWh betragen. Nach diesem Kriterium müssen die Co- und Ni-reichen Materialien LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ausgeschlossen werden.

4.6 Rohstoffbetrachtung

Bei einer Zunahme des Marktanteils von LiBs, insbesondere für stationäre- und Transportanwendungen, sind die vorhandenen Rohstoffreserven ein wichtiger Bewertungsparameter für derzeitige und zukünftige LiB-Komponenten. Dabei spielen neben den vorhandenen, abbaubaren Rohstoffreserven auch die jährliche Förderung, die Rohstoffverteilung und die spezifische Kapazität von auf dem Rohstoff aufbauenden LiBs eine zentrale Rolle.

Die vorhandenen Reserven sowie die jährliche Förderung werden in der vorliegenden Arbeit aus dem Abbaureport der USA von 2011 extrahiert³⁴. Um die Rohstoffverteilung zu erfassen, wird der sogenannte einfache Herfindahl-Index (*HHI*) für den jeweiligen Rohstoff nach Gl. 71 berechnet. Liegt ein Rohstoff lediglich in wenigen Ländern in hoher Konzentration vor, so führt dies zu einer Zunahme des *HHI*-Kennwertes bis zu einem Maximum von 1 ($HHI_{Pd-Gruppe} = 0,91$). Die politischen Rahmenbedingungen der Ressourcen produzierenden Länder sowie ein potientiell Recycling der Rohstoffe werden vernachlässigt.

$$HHI = \sum_{i=1}^N a_i^2$$

Gl. 71

$$\text{mit } a_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^N x_j}$$

x_i : Ressourcen des Landes i in Tonnen; N : Gesamtzahl der Ressourcen produzierenden Länder.

Tabelle 27 enthält die genannten Parameter relevanter Rohstoffe für LiB-Komponenten. Demnach steigt der Kennwert für den *HHI* in der Folge: Fe < Cu < Ni < Mn < Co < Seltenerden < V < Li.

Lithium weist das problematischste Verteilungsverhältnis auf. Es existieren dabei unterschiedliche Einschätzungen bezüglich den vorliegenden Lithiumerzen und -salzen. Die pessimistische Einschätzung von Tahil³¹⁹ geht im Gegensatz zur herrschenden Meinung davon aus, dass die Reserven (6,8 Mt) und die Verteilung von Lithiumressourcen als problematisch einzustufen sind, während die meisten übrigen Veröffentlichungen (13-28 Mt) aus Industrie und Wissenschaft die Verfügbarkeit von Li als unproblematisch einstufen³²⁰⁻³²¹. Bezüglich der Ressourcen wird von einem Mittelwert (17,4 Mt) der pessimistischen und der optimistischen Einschätzung ausgegangen. Die meisten Li-Rohstoffe befinden sich in Südamerika ($m_{Li}(\text{Argentinien}) = 0,85 \text{ Mt}$; $m_{Li}(\text{Brasilien}) = 0,06 \text{ Mt}$; $m_{Li}(\text{Chile}) = 7,5 \text{ Mt}$). Mit den derzeit zugänglichen Lithiumressourcen können $6,7 \cdot 10^9$ Elektroautos ausgerüstet werden ($E_{EV} = 20 \text{ kWh}$, $U_{LiB} = 3,9 \text{ V}$, $m_{Li} = 129 \text{ g/kWh}$). Dies spricht dafür, dass die verfügbaren Lithiumressourcen keine Limitation für einen zunehmenden Marktanteil von LiBs darstellen.

Die Rohstoffverteilung der Seltenerden, von V und Co ist mit einer Konzentrierung der Reserven in politisch instabilen Regionen ($m_V(\text{Botswana}) = 5 \text{ Mt}$; $m_{Co}(\text{Congo}) = 3,4 \text{ Mt}$; $m_{\text{Seltenerden}}(\text{Sambia}) = 22 \text{ Mt}$) ebenfalls als problematisch einzustufen. Weiterhin besteht für die Übergangsmetalle und die Seltenerden ein hoher Bedarf für andere Applikationen als für Batterien³²², was für Lithium nicht in dem Ausmaß der Fall ist.

Für alle Übergangsmetallbasierten Kathodenmaterialien ist dementsprechend die Verteilung der Lithiumressourcen der limitierende Faktor für den *HHI*-Kennwert. Weiterhin sind geringe Co- und V-Gehalte erforderlich, um niedrige *HHI*-Kennwerte zu generieren.

Die spezifische Kapazität wird berücksichtigt, indem die aus den Rohstoffreserven und der jährlichen Förderung zugängliche Ladungsmenge berechnet wird. Für Elektrodenmaterialien

wird dabei das Produkt der jeweiligen spezifischen Kapazität (Q_m) mit dem inversen Molmassenanteil (M/M_i) für jeden im Elektrodenmaterial enthaltenen Rohstoff errechnet. Die zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven ($Ah_{Reserven}$) wird gemäß Gl. 72 aus dem Minimalwert (Min) der im Elektrodenmaterial enthaltenen Rohstoffe gebildet.

$$Ah_{Reserven} = \text{Min} \left(Q_m \cdot \frac{M}{M_i} \cdot \text{Reserven}_i \right) \tag{Gl. 72}$$

M_i : Molmasse der Ressource i ; M : Molmasse des Elektrodenmaterials; Reserven_i : vorhandene Rohstoffreserven der Ressource i .

Analog hierzu wird die zugängliche Ladungsmenge aus der jährlichen Förderung ($Ah_{Jahresprd.}$) der Rohstoffe berechnet (Gl. 73). Dieser Wert gibt Auskunft darüber, ob die derzeitige Förderung des Rohstoffes ausreicht, um eine erhöhte LiB-Produktion abzudecken.

$$Ah_{Jahresprd.} = \text{Min} \left(Q_m \cdot \frac{M}{M_i} \cdot \text{Jahresproduktion}_i \right) \tag{Gl. 73}$$

$\text{Jahresproduktion}_i$: jährliche Förderung der Ressource i .

Aufbauend auf den Kennzahlen für die zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven ($Ah_{Reserven}$) und aus der jährlichen Förderung ($Ah_{Jahresprd.}$) werden zwei Bewertungsfaktoren gebildet. Der Faktor für die Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven reicht von $Ah_{Reserven}(\text{LiCoO}_2) = 1,66 \cdot 10^{15} \text{ Ah}$ (1) bis $Ah_{Reserven}(\text{LiFePO}_4) = 6,72 \cdot 10^{16} \text{ Ah}$ (10). Der Bewertungsfaktor für die Ladungsmenge aus der jährlichen Förderung erstreckt sich von $Ah_{Jahresprd.}(\text{LiCoO}_2) = 2,00 \cdot 10^{13} \text{ Ah}$ (1) bis $Ah_{Jahresprd.}(\text{Li}) = 9,77 \cdot 10^{13} \text{ Ah}$ (10). Aus dem Mittelwert der beiden Bewertungskennzahlen wird ein Gesamtbewertungsfaktor für die Rohstoffbetrachtung gebildet ($BW_{Rohstoff}$).

Tabelle 27: Übersicht von Reserven, Quellen, der jährlichen Förderung und dem Herfindahl-Index (HHI) von relevanten Rohstoffen für LiB-Komponenten

Rohstoff	Quelle ³⁴	Reserven ²⁰¹⁰ [Mt]	HHI	Jahresproduktion ³⁴ [t]
Li	Li-Erze, -Salze	(6,8 ³¹⁹ -28 ³²⁰), 17,4	0,41	25.300
Ni	Ni-Erze	76	0,15	1,55 · 10 ⁶
Co	Ni-, Cu-Erze	7,3	0,27	88.000
Fe	Fe-Erz, -Schrott	87	n.a.	n.a.
Mn	Mn-Erze, -Silikate	630	0,16	13 · 10 ⁶
V	V ₂ O ₅ , Fe-Schrott	13,6	0,34	56.000
Cu	Cu-Erze, Cu-Schrott	630	0,12	16,2 · 10 ⁶
Seltenerden	Yb, Sm, Nd, La	110 (La: 5,5 ^a)	0,33	130000 La: 31.000 ^{2008 323}
Pb	Pb-Erze, Schrott	80		4,1 · 10 ⁶
Zn	Zn-Erze, -Salze	250		12 · 10 ⁶

[a]: Annahme eines La-Gehalts von 5 % in Reserven von Seltenerden.

In Abbildung 96 sind die Bewertungskennzahlen für eine Auswahl von Elektrodenmaterialien für LiBs dargestellt. Für die Bewertung der Rohstoffreserven und der jährlichen Förderung ist der Co- > V- > Ni-Anteil limitierend. So weisen Co-haltige Elektrodenmaterialien ($BW_{Jahresprd.}(LiCoO_2) = BW_{Reserven}(LiCoO_2) = 1$) durchweg niedrigere Reserven- und Jahresproduktionskennzahlen auf als vergleichbare Fe- und Mn-haltige Materialien. Eine Reduktion des Co-Anteils hat signifikante Auswirkungen auf den Bewertungsfaktor für die Jahresproduktion ($BW_{Jahresprd.}(LiCo_{0,33}Ni_{0,33}Mn_{0,33}O_2) = 4,7$), während erst eine Reduktion des Co- und Ni-Gehalts eine signifikante Erhöhung des Reservenbewertungsfaktors zur Folge hat. Lithiumeisenphosphat weist mit Li und $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ die höchsten Faktoren auf ($BW_{Rohstoff}(LiFePO_4) = BW_{Rohstoff}(Li) = BW_{Rohstoff}(LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4) = 10$). Daran wird deutlich, dass der Lithiumgehalt die Rohstofffaktoren für diese Materialien dominiert.

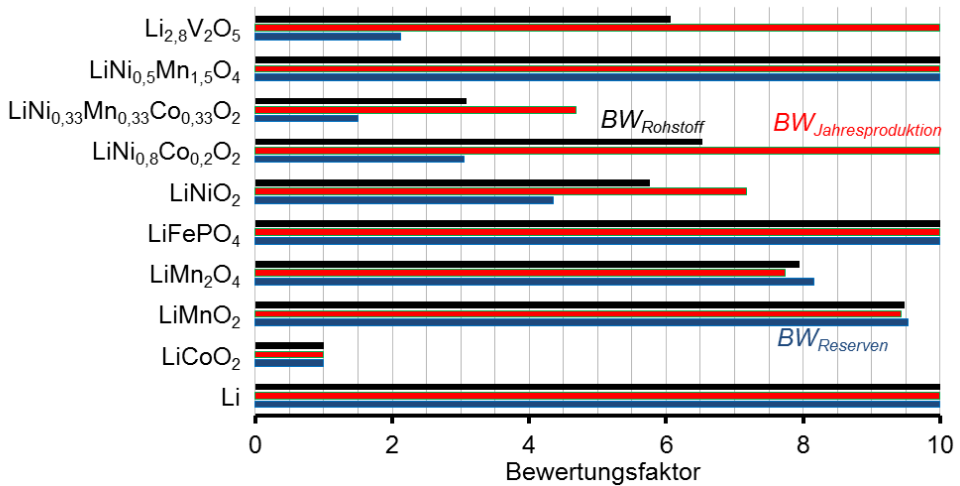


Abbildung 96: Bewertung für die Rohstoffbetrachtung von ausgewählten Elektrodenmaterialien für LiBs bezüglich der Jahresproduktion (roter Balken), den Rohstoffreserven (blauer Balken) und dem Mittelwert der beiden Faktoren (schwarzer Balken).

4.7 Herleitung des Bewertungsmodells

Die im Kapitel 3 hergeleiteten Anforderungen an elektrochemische Speicher werden im vorliegenden Kapitel auf die Komponenten von Lithiumbatterien übertragen. Es konnten dominierende Kennwerte für die Anforderungen Energiedichte, Leistungsdichte, Sicherheit, Lebensdauer, Kosten und Rohstoffe identifiziert werden. Diese sind in Tabelle 28 für die Batterieelemente aufgestellt, welche die Eigenschaften der auf ihnen basierenden Batterie maßgeblich beeinflussen.

Tabelle 28: Aufstellung der anforderungsspezifischen Kennwerte für die verschiedenen Komponenten der LiB; die Definition der Kennwerte wird im folgenden Text angegeben

	Kathode	Anode	Elektrolyt	Stromkollektor
Energiedichte	$E_{m-LiB}(Si),$ $E_{V-LiB}(Si)$	$E_{m-LiB}(\text{Komposit}),$ $E_{V-LiB}(\text{Komposit})$	-	-
Leistungsdichte	$d_{HEV}(\tilde{D}_{Li}), U, \Delta U$	$d_{HEV}(\tilde{D}_{Li}), U, \Delta U$	$\sigma_{Ion, 20^\circ C}, \sigma_{Ion, -20^\circ C},$ t_{Li}, T_{min}	$P_{Loss} (\sigma_{Kollektor})$
Sicherheit	$x_{Li-rev}, \Delta H, T_{Dekomp},$ T_{Onset}	$T_{Onset}, \Delta H$	T_{Onset}, T_F, T_{Sdp}	siehe Kapitel 5.5
Lebensdauer	$\Delta V, \Delta U, x_{Li-rev}$	$\Delta V, \Delta U, T_{Onset}$	$\varphi_{Red}, \varphi_{Ox}$	siehe Kapitel 5.5
Kosten	$\$_{kWh}$	$\$_{kWh}$	-	siehe Kapitel 5.5
Rohstoffe	$Ah_{Reserven},$ $Ah_{Jahresprd.}$	$Ah_{Reserven},$ $Ah_{Jahresprd.}$	-	-

Die Bewertung im Kapitel 5 erfolgt entsprechend der in Kapitel 2.6 beschriebenen Benchmarkingmethode. Für jeden Kennwert werden auf Grundlage der identifizierten Wertebereiche ein Maximal- und ein Minimalwert definiert. Anhand dieser Werte wird eine Skala von 1 (Minimum) bis 10 (Maximum) für die Berechnung von Bewertungsfaktoren erstellt.

4.7.1 Bewertung von Kathoden

Die skalierten Kennwerte für die Bewertung von Kathodenmaterialien sind in Abbildung 97 skizziert. Das Kathodenaktivmaterial hat Einfluss auf alle genannten Anforderungen. Die Energiedichte der Batterie in Abhängigkeit von der Kathode wird auf Grundlage der gravimetrischen (E_{m-LiB} , Wh/kg) und volumetrischen (E_{V-LiB} , Wh/l) Energiedichten auf Zellebene von modellierten 18650-Zellen bewertet. Dabei werden die Passivmaterialanteile (etwa 1/3 der Masse und des Volumens) einer realen LiB sowie die realen, spezifischen Kapazitäten ($Q_{m-Kathode}$, $Q_{V-Kathode}$) und die realen Stampfdichten der Elektrodenkomposite (ρ_{El}) der jeweiligen, vollständig entladenen Kathode berücksichtigt. Die generierten Werte stellen Maximalwerte für die jeweilige Technologie dar, da das Gewicht zusätzlicher Komponenten im Batteriepack (Kühlung, Batteriemanagement, Verkabelung, ...) vernachlässigt wird. Da Lithumanoden, wie im Kapitel 4.4 dargelegt, intrinsische Sicherheitsprobleme aufweisen, wird der theoretische Wert mit Li nicht berücksichtigt, sondern es dient eine reale Siliziumelektrode als Anode. Neben den spezifischen Energien der Zellen stellt die resultierende Reichweite des EV-Modells einen weiteren Indikator für die Energiedichte dar. Alle untersuchten Kathoden erreichen die Mindestreichweite von 100 km. Daher wird kein betrachtetes Kathodenmaterial hinsichtlich der Energiedichte ausgeschlossen. Wie in Abbildung 97 ersichtlich (graue Beschriftung), können maximale Energiedichten von $E_{V-LiB} = 534$ Wh/l für eine Hochkapazitätskathode ($Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$) und

E_{m-LiB} = 529 Wh/kg für Schwefelkathoden erreicht werden. Während der Zielwert des EV-Modells für eine Reichweite von 500 km bezüglich der gravimetrischen Energiedichte ($E_m(500 \text{ km})$ = 381 Wh/kg) erreicht wird, kann der entsprechende Zielwert für $E_v(500 \text{ km})$ = 761 Wh/l nicht erhalten werden. Dementsprechend sind die volumetrischen Energiedichten der 18650-Zellen der vordringliche Kennwert für die Bewertung der Energiedichte von LiB-Elektrodenmaterialien für EVs.

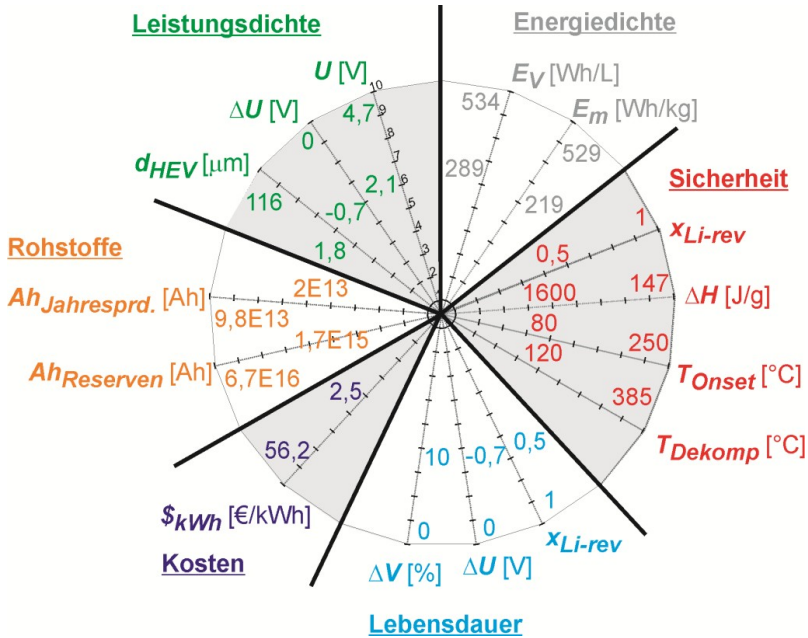


Abbildung 97: Skalierung der Faktoren für die Bewertung von Kathoden.

Die Leistungsdichte der Batterien wird hauptsächlich durch die Lithiumleitung in den Elektroden bestimmt. Der Lithiumdiffusionskoeffizient \tilde{D}_{Li} allein ist dabei kein Maß dafür, ob eine Elektrode in realen LiBs eine hohe oder niedrige Leistungsdichte aufweist. Auf der Grundlage von \tilde{D}_{Li} des Kathodenmaterials wird daher der maximale Partikelradius d_{HEV} in μm für einen Peakentladepuls in HEVs berechnet. Das dafür verwendete Partikelmodell berechnet die zeit- und radiusabhängige Ladungsmenge auf der Grundlage eines Li-Konzentrationsgradienten. Nimmt demnach \tilde{D}_{Li} um zwei Größenordnungen ab, verringert sich der Wert für d_{HEV} näherungsweise um eine Dekade. Dies stimmt gut mit der Funktion für das mittlere Verschiebungssquadrat in Gl. 49 überein. Der verwendete Wert für \tilde{D}_{Li} wird anhand des Mittelwertes verschiedener Studien nach der Bildung der initialen Passivierungsschichten ermittelt. Zusätzliche Einflussfaktoren auf \tilde{D}_{Li} werden minimiert, indem der Koeffizient für einen Gesundheitszustand von $SoH_Q = SoH_R = 1$ für das vollständig lithiierte Kathodenmaterial ($SoC = 100 \%$) bei Raumtemperatur analysiert wird. Wie in Abbildung 97 ersichtlich (grüne Beschriftung), werden Maximalwerte für d_{HEV} von 116 μm für LiCoO_2 ($BW(d_{HEV}) = 10$) erhalten, während LiFePO_4 die geringsten Werte mit $d_{HEV} = 1,8 \mu\text{m}$ aufweist ($BW(d_{HEV}) = 1$). Die Möglichkeit der Reduzierung des Partikeldurchmessers ist mit der Potentiallage der Elektrode im Vergleich zum Stabilitätsfenster des Elektrolyten verknüpft. Dieser Aspekt wird durch die Differenz zwischen Nennspannung der Kathode und der anodischen Zersetzungsspannung eines konventionellen organischen Lösungsmittel-elektrolyten auf Basis von LiPF_6 ($\varphi_{ox} = 3,6 \text{ V}$) durch den Kennwert ΔU in V erfasst. Liegt das Kathodenpotential, wie zum Beispiel für LiFePO_4 , unterhalb von 3,6 V ($\Delta U = 0 \text{ V}$) wird ein

maximaler Wert für $BW(\Delta U) = 10$ erhalten. Neben den Leitfähigkeitseigenschaften und der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten ist das Potential der Aktivelektrodenmaterialien (U) ein Indikator für die Leistungsdichte. Das Hochvoltkathodenmaterial $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ($U = 4,69 \text{ V}$) weist das höchste Potential auf ($BW(U) = 10$).

Die Sicherheit von Lithiumbatterien wird signifikant beeinflusst durch die Zersetzung des Kathodenaktivmaterials und die thermische Oxidation des Elektrolyten an der Kathode. Etwa zwei Drittel der generierten Reaktionswärme der thermischen Degradation einer LiB stammen aus diesen Reaktionen (siehe Abbildung 94). Um die Stabilität des reinen Aktivmaterials zu bewerten, wird die Dekompositionstemperatur (T_{Dekomp}) der vollständig geladenen Kathode ($\text{SoC} = 100 \%$) herangezogen. Diese ist minimal für LiMnPO_4 ($T_{\text{Dekomp}}(\text{MnPO}_4) = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $BW(T_{\text{Dekomp}}) = 1$) und maximal für Lithiummanganoxid ($T_{\text{Dekomp}}(\text{MnO}_2) = 385 \text{ }^\circ\text{C}$, $BW(T_{\text{Dekomp}}) = 10$). Zusätzlich fließt der maximal nutzbare Lithiierungsgrad ($x_{\text{Li-rev}}$) in die Analyse der Kathodenstabilität ein. Dieser ist der maximal nutzbare Lithiumgehalt, bei dem das Material ohne die Freisetzung von O_2 oder anderen Degradationseffekten reversibel zyklisiert werden kann. Lithiumcobaltoxid weist den geringsten Wert auf ($BW(x_{\text{Li-rev}}) = 1$, $x_{\text{Li-rev}}(\text{LiCoO}_2) = 0,5$). Das Ausmaß der Elektrolytoxidation wird durch die Starttemperatur (T_{Onset}) der thermischen Reaktion eines konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten auf Basis von LiPF_6 mit der vollständig geladenen Kathode ($\text{SoC} = 100 \%$) erfasst. Zudem ist die Enthalpie der Reaktion (ΔH) ein wichtiger Kennwert zur Bewertung der entstehenden Reaktionswärme. Während Lithiumeisenphosphatkathoden die höchsten Bewertungs-faktoren für die Elektrolytreaktion aufweisen ($BW(T_{\text{Onset}}) = BW(\Delta H) = 10$, $T_{\text{Onset}}(\text{FePO}_4) = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H(\text{FePO}_4) = 147 \text{ J/g}$), zeigen LiNiO_2 ($BW(\Delta H) = 1$, $\Delta H(\text{Li}_{0,4}\text{NiO}_2) = 1.600 \text{ J/g}$) die höchsten Reaktionsenthalpien und Lithiumnickelmanganoxiddkathoden die geringsten Starttemperaturen ($BW(T_{\text{Onset}}) = 1$, $T_{\text{Onset}}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4) = 80 \text{ }^\circ\text{C}$). Dabei konnte eine Korrelation zwischen der Energiedichte des Kathodenmaterials und dem Wert für ΔH identifiziert werden (siehe Abbildung 90). Eine starke Beschränkung des maximal nutzbaren Lithiierungsgrades für das Kathodenmaterial führt dazu, dass der Thermal Runaway einer LiB durch thermisch und elektrisch induzierte Nebenreaktionen ausgelöst werden kann (siehe Abbildung 89). Weiterhin werden die Werte für T_{Onset} , T_{Dekomp} und ΔH bei einer Unterschreitung von $x_{\text{Li-rev}}$ signifikant verschlechtert. Daher werden die Kathodenmaterialien mit den geringsten $x_{\text{Li-rev}}$ -Werten (LiCoO_2 und LiNiO_2) aufgrund von Sicherheitsproblemen für die Anwendung in EVs, HEVs und stationären Applikationen ausgeschlossen. Der Schmelzpunkt (T_{Smp}) der Elektrode ist ein weiteres mögliches Ausschlusskriterium. Liegt dieser wie für Schwefelkathoden ($T_{\text{Smp}} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$) unterhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einem Ausschluss des Materials.

Die Degradation der Kathode wird in vielen Studien als limitierend für die Alterung der gesamten LiB angesehen. Neben der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten gegenüber dem Potential der Kathode ΔU werden der maximal nutzbare Lithiierungsgrad $x_{\text{Li-rev}}$ und der Volumeneffekt ΔV als Kennwerte für die Lebensdauerbewertung aufgenommen. Letzterer ist ein Maß für die Änderung der Kristallstruktur und Gitterabstände während der De- beziehungsweise Interkalation von Li bei der Zyklisierung. Während Graphitanoden eine maximale Volumendehnung von $\Delta V = 10 \%$ ($BW(\Delta V) = 1$) aufweisen, hat Lithiumtitanat ein konstantes Volumen $\Delta V = 0 \%$ während der Zyklisierung ($BW(\Delta V) = 10$).

Um die Materialkosten der Elektroden zu vergleichen, werden die spezifischen Materialkosten ($\$_{\text{kWh}}$ in $\$/\text{kWh}$) der jeweilig enthaltenen redoxaktiven Spezies berechnet (z.B. Co und Li für LiCoO_2). Diese bestimmen den Hauptteil der Rohmaterialkosten. Dabei wird die Kapazität für eine kWh in einer LiB mit Si-Anode berücksichtigt. Diese hängt von der Nennspannung der LiB ab. Der maximale Kostenbewertungsfaktor beträgt $\$_{\text{kWh}} = 2,5 \text{ } \$/\text{kWh}$ für Li_2S ($BW(\$_{\text{kWh}}) = 10$), der minimale Faktor wird für LiCoO_2 erhalten $\$_{\text{kWh}} = 56,2 \text{ } \$/\text{kWh}$ ($BW(\$_{\text{kWh}}) = 1$). Anhand der Zielkosten von 100 €/kWh auf Zellebene, müssen die

Rohmaterialkosten bei einem Anteil von 26 % an den Gesamtkosten und einem angenommenen Dollarkurs von 1,3263 \$/€ (August, 2012) unterhalb von 34,5 \$/kWh liegen. Ausgehend von der Annahme, dass der Anteil des betrachteten Aktivmaterials die Hälfte der Gesamtrohstoffkosten ausmacht, müssen die spezifischen Kosten des Materials weniger als 17,2 \$/kWh betragen. Nach diesem Kriterium werden die Co- und Ni-reichen Materialien LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ausgeschlossen.

Die Rohstoffbewertung erfolgt auf Grundlage der Kennwerte für die zugängliche Ladungsmenge in Ah aus den Rohstoffreserven (Ah_{Reserven}) und der jährlichen Förderung ($Ah_{\text{Jahresprd.}}$) für das jeweilige Kathodenmaterial. Diese Werte geben Auskunft darüber, ob die derzeitige Förderung und die erschlossenen Reserven der enthaltenen Rohstoffe ausreichen, um eine erhöhte LiB-Produktion abzudecken. Dabei fließt die spezifische Kapazität und der Molmassenanteil für jeden im Elektrodenmaterial enthaltenen Rohstoff ein. Die Kennwerte werden aus dem Minimalwert der im Elektrodenmaterial enthaltenen Rohstoffe gebildet. Lithiumeisenphosphat weist mit Li und $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ die höchsten Reserven- und jährlichen Förderungsbewertungsfaktoren auf ($\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = \text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$). Daran wird deutlich, dass der Lithiumgehalt die Rohstofffaktoren für diese Materialien dominiert. Aufgrund des hohen Co-Anteils zeigt LiCoO_2 die geringsten Bewertungsfaktoren ($\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = \text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 1$).

4.7.2 Bewertung von Anoden

Die skalierten Kennwerte für die Bewertung von Anodenmaterialien sind in Abbildung 98 skizziert. Das Anodenaktivmaterial hat Einfluss auf alle genannten Anforderungen. Die Energiedichte der Batterie in Abhängigkeit von der Anode wird wie für Kathoden auf Grundlage der gravimetrischen ($E_{m-\text{LiB}}$, Wh/kg) und volumetrischen ($E_{V-\text{LiB}}$, Wh/l) Energiedichten auf Zellebene von modellierten 18650-Zellen bewertet. Die Zellen werden mit der Kompositkathode $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ als Referenz modelliert. Wie anhand der grau markierten Beschriftung in Abbildung 98 ersichtlich, können die Mindestwerte ($E_m(100 \text{ km}) = 76 \text{ Wh/kg}$, $E_v(100 \text{ km}) = 152 \text{ Wh/l}$) für eine Reichweite von 100 km des EV-Modells mit allen Anoden erreicht werden. Lithiumtitanatanoden weisen die geringsten ($\text{BW}(E_{m-\text{LiB}}) = \text{BW}(E_{V-\text{LiB}}) = 1$) und Lithiummetallanoden die höchsten Energiedichten ($\text{BW}(E_{m-\text{LiB}}) = \text{BW}(E_{V-\text{LiB}}) = 10$) auf. Die Werte werden insbesondere für Anoden mit hohen Kapazitäten (Li, Si) durch die spezifische Kapazität des Kathodenmaterials limitiert ($Q_m(\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2) = 238 \text{ mAh/g}$).

Die Leistungsdichte der Batterien abhängig von dem Anodenmaterial wird auf der Grundlage des Kennwertes für den maximalen Partikelradius d_{HEV} in μm bewertet. Wie für Kathoden wird der Wert aus dem mittleren Lithiumdiffusionskoeffizient \tilde{D}_{Li} mittels des entwickelten Partikelmodells berechnet. Wie anhand der grün markierten Beschriftung in Abbildung 98 ersichtlich, weisen Carbonfasern den höchsten ($d_{\text{HEV}} = 270 \mu\text{m}$, $\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 10$) und Lithiumtitanat den geringsten ($d_{\text{HEV}} = 9,9 \mu\text{m}$, $\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 1$) maximalen Partikeldurchmesser auf. Zusätzlich werden die Potentiallage der Anode (U) sowie die Differenz zwischen der Nennspannung der Anode und der kathodischen Zersetzungsspannung eines konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten auf Basis von LiPF_6 ($\varphi_{\text{Red}} = 0,4 \text{ V}$) durch den Kennwert ΔU in V erfasst.

Die Sicherheit von Lithiumbatterien wird gemäß Abbildung 94 signifikant beeinflusst durch die thermische Reduktion des Elektrolyten an der Anode (1/3 der Wärmetönung). Diese Reaktion wird durch die Starttemperatur der Anoden-SEI-Zersetzung T_{Onset} in $^\circ\text{C}$ mit einem konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten auf Basis von LiPF_6 mit der geladenen (vollständig lithiierten, $\text{SoC} = 100 \%$) Anode bewertet. Zusätzlich fließt die Enthalpie der Reaktion ΔH in J/g mit in die Bewertung ein. Im Gegensatz zu den Kathodenmaterialien sind die betrachteten Anodenmaterialien unabhängig vom Lithierungsgrad stabil, sodass die Kennwerte für die Dekompositionstemperatur (T_{Dekomp})

und den Lithierungsgrad (x_{Li-REV}) wegfällen. Während natürliche Graphitanoden die höchsten Enthalpien und geringsten Starttemperaturen ($BW(\Delta H) = BW(T_{Onset}) = 1$) aufweisen, werden Lithiumtitanatanoden die höchsten Bewertungsfaktoren zugewiesen ($BW(\Delta H) = BW(T_{Onset}) = 10$). Im Hinblick auf die im Vergleich zu anderen Elektroden geringen Schmelzpunkte von Sn ($T_{Smp} \approx 230\text{ °C}$) und Li ($T_{Smp} \approx 180\text{ °C}$) unterhalb von 250 °C werden diese für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen.

Die Kennwerte zur Lebensdauerbewertung der Anode berücksichtigen wie für die Kathode den Volumeneffekt ΔV in % und die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gegenüber der Reduktion an der Anode ΔU . Da jedoch die Starttemperatur der thermischen Reaktion mit dem Elektrolyten signifikant unterhalb der Werte für die Kathode liegt ($T_{Onset} = 60$ bis 125 °C), muss innerhalb des Anwendungstemperaturbereichs von LiBs ($T = -30$ bis 85 °C) zusätzlich die Starttemperatur der thermisch initiierten Reduktion des Elektrolyten an der geladenen Anode berücksichtigt werden (T_{Onset}).

Wie für Kathodenmaterialien dienen die spezifischen Materialkosten $\$_{kWh}$ in $\$/kWh$ der jeweils enthaltenen redoxaktiven Spezies zur Bewertung der Kosten von Anoden. Im Hinblick auf die Zielkosten von 100 €/kWh auf Zellebene wird keines der betrachteten Materialien ausgeschlossen.

Die Rohstoffbewertung erfolgt wie für Kathoden auf Grundlage der Kennwerte der zugänglichen Ladungsmenge in Ah aus den Rohstoffreserven ($Ah_{Reserven}$) und der jährlichen Förderung ($Ah_{Jahresprd.}$) für das jeweilige Material.

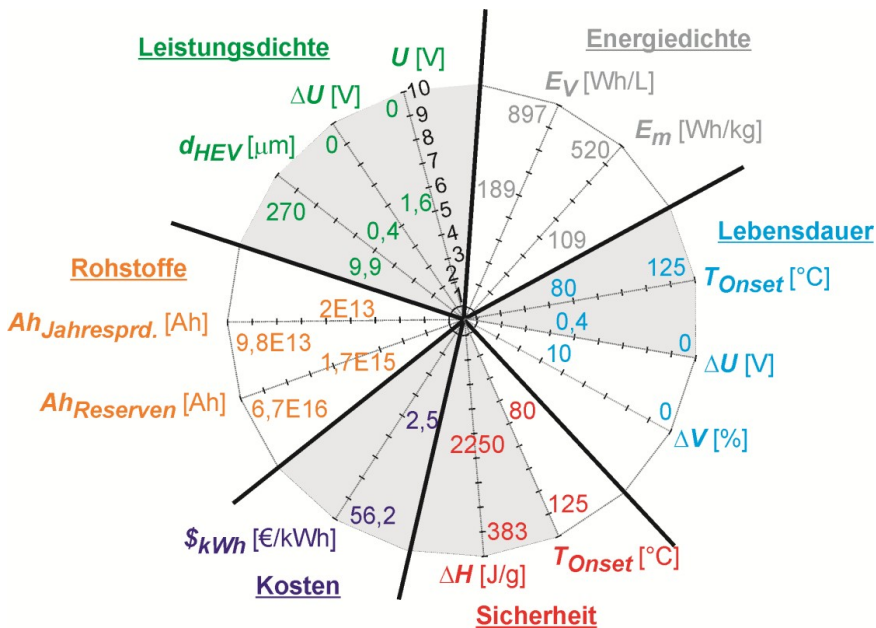


Abbildung 98: Skalierung der Faktoren für die Bewertung von Anoden.

4.7.3 Bewertung von Elektrolyten

Elektrolyte beeinflussen die Leistungsdichte, die Sicherheit und die Lebensdauer von Batterien maßgeblich. Die skalierten Kennwerte, die der Bewertung von Elektrolyten hinsichtlich dieser Anforderungen dienen, sind in Abbildung 99 skizziert. Es werden dabei die Parameter der üblicherweise eingesetzten Mischungen aus Lösungsmittel und Leitsalz

beziehungsweise sofern kein Leitsalz enthalten ist, der reinen lithiumleitenden Elektrolyte berücksichtigt.

Die Grundlage der Sicherheitsbewertung bilden die Kennwerte der Starttemperatur der thermischen Reaktion mit geladenen Graphitanoden (T_{Onset}), des Flammpunktes (T_F) und der Siedetemperatur (T_{Sdp}) des jeweiligen Systems. Der Flammpunkt und die Siedetemperatur des Elektrolyten, der ein Multikomponentengemisch aus Lösungsmittel und Leitsalz darstellt, werden in der Regel nicht publiziert. Daher berücksichtigt die quantitative Bewertung lediglich, ob der Elektrolyt flüchtig beziehungsweise brennbar (-) ist oder nicht (+). Die Starttemperatur hängt maßgeblich von dem eingesetzten Leitsalz ab. Konventionelle organische Lösungsmittel mit LiBF_4 reagieren bereits ab 60°C ($\text{BW}(T_{Onset}) = 1$) mit dem Elektrolyten, während die Reaktion für LiBOB basierte Lösungsmittellektrolyte erst ab $T_{Onset} = 170^\circ\text{C}$ ($\text{BW}(T_{Onset}) = 10$) einsetzt. Im Zusammenhang mit dem Anwendungstemperaturbereich von LiBs in Tabelle 25 werden Elektrolyte, die einen Wert für $T_{Onset} < 85^\circ\text{C}$ aufweisen, aufgrund von Sicherheitsproblemen für die betrachteten Anwendungen ausgeschlossen. Dazu zählen konventionelle organische Lösungsmittellektrolyte auf Basis von LiPF_6 oder LiBF_4 .

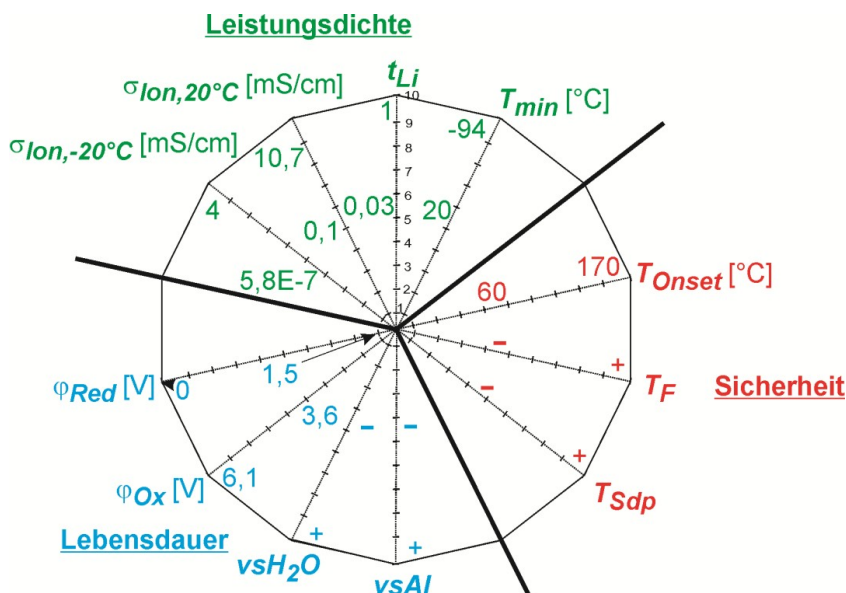


Abbildung 99: Skalierung der Faktoren für die Bewertung von Elektrolyten.

Für die Leistungsdichte sind die ionischen Gesamtleitfähigkeiten bei 20°C ($\sigma_{Ion,20^\circ\text{C}}$) und -20°C ($\sigma_{Ion,-20^\circ\text{C}}$), die Lithiumtransportzahl (t_{Li}) sowie die minimale Einsatztemperatur (T_{min}) ausschlaggebend. Die Leitfähigkeitswerte schwanken bei 20°C zwischen $10,7\text{ mS/cm}$ für konventionelle organische Lösungsmittellektrolyte ($\text{BW}(\sigma_{Ion,20^\circ\text{C}}) = 10$) und $0,1\text{ mS/cm}$ für einen Polymerfestelektrolyten auf Basis von Polyvinylidenfluorid (PVdF, $\text{BW}(\sigma_{Ion,20^\circ\text{C}}) = 1$). Dieselben Spezies bestimmen die Maximal- und Minimalwerte bei -20°C . Die Lithiumtransportzahl ist maximal für anorganische Festelektrolyte ($\text{BW}(t_{Li}) = 10$) und minimal für die LiBF_4 basierte $[\text{EtMelm}][\text{BF}_4]$ ionische Flüssigkeit ($\text{BW}(t_{Li}) = 1$). Zusammen bestimmen die Gesamtionenleitfähigkeiten und die Lithiumtransportzahl über die Lithiumionenleitfähigkeit des jeweiligen Systems. Die minimale Einsatztemperatur bei der eine kommerzielle LiB betrieben werden kann, wird in der Regel durch Kristallisieren beziehungsweise, sofern kein Kristallisieren erfolgt, durch den Glasübergang des Elektrolyten bestimmt. Das Polymergel auf Basis einer [TFSI] basierten ionischen Flüssigkeit zeigt eine minimale Temperatur des Glasübergangs von $T_g = -94^\circ\text{C}$ auf ($\text{BW}(T_{min}) = 10$), während der Polymerfestelektrolyt auf

Basis von Polyethylenoxid und LiClO_4 eine Glasübergangstemperatur von $20\text{ }^\circ\text{C}$ aufweist ($\text{BW}(T_{\min}) = 1$).

Der Einfluss des Elektrolyten auf die Lebensdauer der Batterie wird mit Hilfe des kathodischen (φ_{Red}) und anodischen Stabilitätsfensters (φ_{Ox}) sowie der Hydrolysestabilität (vsH_2O) und der Korrosionseigenschaften gegenüber Al (vsAl) bewertet. Die elektrochemische Stabilität wird auf Grundlage der Zersetzungspotentiale an Pt- oder GC-Elektroden, bei denen die Oxidation (φ_{Ox}) beziehungsweise Reduktion (φ_{Red}) des Elektrolyten einsetzt, bewertet. Die kathodischen Stabilitäten liegen zwischen 0 V ($\text{BW}(\varphi_{\text{Red}}) = 10$) für Systeme, die gegenüber Lithiumelektroden stabil sind und $1,5\text{ V}$ für $[\text{EtMelm}][\text{TFSI}]$ mit LiTFSI ($\text{BW}(\varphi_{\text{Red}}) = 1$). Die Werte von φ_{Ox} variieren zwischen $3,6\text{ V}$ für einen konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyt auf Basis von LiPF_6 ($\text{BW}(\sigma_{\text{ion}, 20^\circ\text{C}}) = 10$) und $6,1\text{ V}$ für eine $[\text{TFSI}]$ basierte ionische Flüssigkeit ($\varphi_{\text{Ox}}[\text{N}(\text{EtOMe}_3)\text{Et}][\text{TFSI}]$, LiFSI) = $6,1\text{ V}$, $\text{BW}(\varphi_{\text{Ox}}) = 10$). Die Hydrolysestabilität ist in der Regel abhängig von dem verwendeten Lithiumsalz. Sie wird mit einem geringen Faktor belegt, wenn das Salz wie z.B. LiPF_6 hydrolytisch zersetzt wird (-, $\text{BW}(\text{vsH}_2\text{O}) = 1$). Wenn widersprüchliche Informationen zu den Hydrolyseeigenschaften bestehen (z.B. LiFSI), wird ein Bewertungsfaktor von 5 angesetzt. Für stabile Elektrolyte, die nicht mit Wasser reagieren, ist $\text{BW}(\text{vsH}_2\text{O}) = 10$. Entsprechend zu vsH_2O kann der Bewertungsfaktor für die Korrosion von Al Werte von $\text{BW}(\text{vsAl}) = 1$ und $\text{BW}(\text{vsAl}) = 10$ annehmen, je nachdem ob sich Al im eingesetzten Elektrolyten auflöst (-) oder nicht (+).

4.7.4 Bewertung von Stromkollektoren

Stromkollektoren sind Passivkomponenten welche die Leistungsdichte der Batterien beeinflussen. Diese wird auf Grundlage der Verlustleistung (P_{loss}) in einer Modellzelle bei einer definierten Stromdichte bewertet und macht in derzeitigen Zellen etwa 7 % der gesamten Verlustleistung auf Zellebene aus (siehe Kapitel 4.2.3). Die Skala wird dabei von dem Wert für Cu ($P_{\text{loss}}(\text{Cu}) = 0,7\text{ W}$, $\text{BW}(P_{\text{loss}}) = 10$) bis zu dem Wert für SwCNTs definiert ($P_{\text{loss}}(\text{SwCNT}) = 82\text{ W}$, $\text{BW}(P_{\text{loss}}) = 10$). Demnach ist der Einsatz von metallischen Stromkollektormaterialien wesentlich erfolgversprechender, um hohe Leistungsdichten in LiBs zu generieren. Zusätzliche Bewertungsfaktoren, die den Einfluss der Materialien auf die Lebensdauer und die Kosten in LiBs beschreiben, werden im Kapitel 5.5 untersucht.

5 Bewertung von Lithiumbatteriekomponenten

Im folgenden Kapitel werden auf der Grundlage der im Kapitel 4 hergeleiteten Bewertungsmodelle die folgenden Komponenten von Lithiumbatterien analysiert:

- 1) Interkalationskathoden,
- 2) Interkalationsanoden,
- 3) Konversionselektroden,
- 4) Elektrolyte und
- 5) Stromkollektoren.

Dabei dienen die im Kapitel 3 charakterisierten Mindest- und Zielwerte für elektrochemische Speicher in EVs, HEVs und stationären Applikationen dazu, Ausschlusskriterien für die jeweiligen Komponenten zu identifizieren. Die Zielsetzung besteht in der Analyse des applikationsspezifischen Potentials von Lithiumbatterien, welche die bewerteten Komponenten enthalten. Auf Grundlage der Ergebnisse können Forschungsschwerpunkte abgeleitet werden.

5.1 Interkalationskathoden

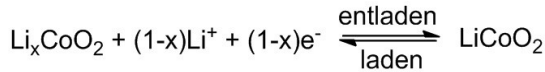
Entsprechend der in Kapitel 2 erläuterten Übersicht verschiedener Lithiumbatteriearten (Abbildung 2), liegt Li in interkalationsbasierten Elektroden zu jedem Zeitpunkt des reversiblen Redoxprozesses ionisch als Li^+ vor. Im Folgenden werden die im Kapitel 4 hergeleiteten Kennwerte für die wichtigsten Aktivelektrodenmaterialien aufgeteilt in Kathoden und Anoden betrachtet. Außerdem werden vordringliche Entwicklungsziele und -ansätze sowie Ausschlusskriterien für die einzelnen Materialien diskutiert.

Es existieren zwei verschiedene Arten von interkalationsbasierten Kathodenmaterialien. Die erste Gruppe besteht aus dichtesten Kugelpackungen von Anionen (O^{2-}), welche die redoxaktiven Übergangsmetallkationen ($\text{Ni}^{\text{III/IV}}$, $\text{Co}^{\text{III/IV}}$, $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$, $\text{V}^{\text{III/IV/IV/V}}$, ...) in der Regel oktaedrisch koordinieren. Dieser Strukturtyp gliedert sich auf in Schicht- und Spinellverbindungen. Die zweite Gruppe hat offenere Strukturen, die üblicherweise aus Polyanionen (PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) aufgebaut sind und somit über eine niedrigere volumetrische Energiedichte verfügen. Sie gehören in der Regel dem Strukturtyp der Olivine an. Wie schon bei der Einteilung von Interkalationskathodenmaterialien bezüglich ihrer Li-Diffusionskoeffizienten im Kapitel 4.2 beschrieben, weisen die drei Strukturtypen Schicht-, Spinell- und Polyanionverbindungen (siehe Abbildung 54) verschiedene Diffusivitäten für Lithium auf. Dementsprechend unterscheiden sich die Gruppen bezüglich:

- ihrer Lithiumtransportwege,
- der Phasenübergänge während des Interkalationsprozesses,
- dementsprechend auch in der Art der Potentialverläufe während eines Ladungs-/Entladungsprozesses,
- der Stabilität der delithiierten Verbindungen gegenüber dem Elektrolyten und als Reinstoff und
- dem Ausmaß und der Art der Bildung einer Kathoden-SEI.

5.1.1 Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2)

Die Schichtverbindung Lithiumcobaltoxid wurde 1991 als Kathodenmaterial in den ersten kommerziellen Lithiumionenbatterien von Sony eingesetzt²¹⁰. Goodenough et al. stellten das Material ursprünglich 1980 dar und zeigten die Einsetzbarkeit in sekundären Lithiumzellen³²⁴. Der Redoxprozess läuft, gemäß Rkt. 28, über die reversible Oxidation (laden) beziehungsweise Reduktion (entladen) von Co^{III} beziehungsweise Co^{IV} unter der Auslagerung beziehungsweise Einlagerung von Li^+ ab.



Rkt. 28

Die Entladungskurve in Abbildung 100-links zeigt den Potentialverlauf einer Lithiumcobaltoxidhalbzelle in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Diese beträgt $Q_m = 142 \text{ Ah/g}$ im 10. Zyklus bei einer Rate von C/10 im Potentialbereich von 3,5 bis 4,3 V²⁵⁵. Das entspricht etwa der Hälfte des theoretischen Wertes von $Q_m^0 = 295 \text{ Ah/kg}$. Der Unterschied tritt in allen LiCoO_2 basierten Zellen auf und beruht darauf, dass das Material lediglich bis zu einem maximal nutzbaren Lithiierungsgrad von $x_{\text{Li-}rev} = 0,5$ zyklisiert wird. Dieser entspricht den Lithiumäquivalenten, pro Äquivalent der vollständig delithiierten Übergangsmetallverbindung (CoO_2), die bei der reversiblen Zyklisierung im Material vorliegen, wenn die Kathode die definierte Ladeschlussspannung (4,3 V) erreicht. Entsprechend Rkt. 24 in Kapitel 4.4 wird bei zunehmender Oxidationsstufe von Co (abnehmendem x), aufgrund des starken Oxidationspotentials von Co^{IV} , unter der Bildung von Co_3O_4 und LiCoO_2 Sauerstoff frei gesetzt^{274, 289}.

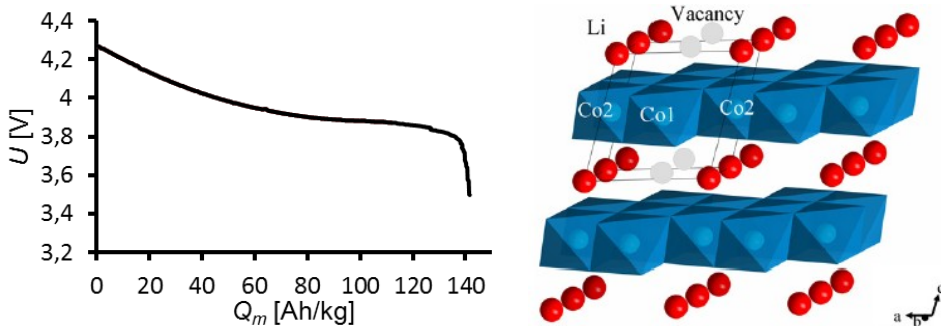


Abbildung 100: links: Entladungskurve einer LiCoO_2 -Halbzelle mit Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M als Elektrolyt bei einer Rate von C/10 im 10. Zyklus zwischen 3,5 und 4,3 V²⁵⁵. Rechts: Kristallstruktur von LiCoO_2 ³²⁵.

Entladen bildet Lithiumcobaltoxid eine Schichtstruktur, die isostrukturell zur rhomboedrischen $R\bar{3}m$ $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Kristallstruktur ist³²⁶. Der Kristall bildet eine geordnete Kochsalzstruktur mit einer kubisch dichtesten Packung von O^{2-} in der Folge ABCA. Entsprechend der in Abbildung 100-rechts skizzierten Kristallstruktur befinden sich die Lithiumkationen zwischen den CoO_2 -Schichten²¹⁰. Bei der Ladung des Materials treten aufgrund der Deinterkalation von Li zunehmend abstoßende Wechselwirkungen zwischen den O^{2-} -Oktaedern der LiCoO_2 -Schichten auf. Dementsprechend nimmt die Gitterkonstante c in einem erheblicheren Maße zu, als die Gitterkonstanten a und b abnehmen und es kommt zu einem positiven Volumeneffekt gegenüber der lithiierten Verbindung ($\Delta V(\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2) \approx 2\%$)²⁴³. Bei der Delithiierung ändert sich die Struktur vom tetragonalen ($a=b \neq c$), über eine monoklines ($a \neq b \neq c$), hinzu einem hexagonalen Kristallsystem bei $x > 0,5$ ²⁴³. Ab 4,5 V ($x < 0,5$ bis 0) findet ein Phasenwechsel zu einem metastabilen Spinell statt.

Es wurde berichtet, dass der Volumeneffekt während der Zyklisierung zu einer verstärkten Alterung durch lokal variierende, mechanische Belastungen der Aktivmaterialpartikel führt²⁴³. Diese konnten beispielsweise durch eine ZrO_2 -Beschichtung von LiCoO_2 -Partikeln eingedämmt werden²³⁴.

Neben der Zersetzung des Aktivmaterials spielt auch die Reaktion mit dem Elektrolyten und in der Folge die Bildung einer kathodenseitigen Passivierungsschicht eine Rolle für die Degradation des Materials. Diese setzt ab kathodenseitigen Potentialen von mehr als 4,2 bis

4,8 V ein^{308, 327}. Die Erhöhung der Lebensdauer durch die Beschichtung mit ZrO_2 wurde neben der Reduktion des Volumeneffekts auch mit der Eindämmung der Elektrolytoxidation durch die Bildung von weniger oxidierenden $\text{LiCo}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$ -Oberflächenschichten erklärt³⁰⁸. Des Weiteren konnte die Alterung durch die Einführung des gegenüber LiPF_6 stabileren Lithiumbisoxalatoborats LiBOB als Lithiumsalz sowie durch eine thermische Behandlung von LiCoO_2 reduziert werden³⁰⁸. Ein anderer Ansatz zur Eindämmung der Elektrolytoxidation stellt die Beschichtung von LiCoO_2 mittels Al_2O_3 als Scavenger für HF , H_2O oder F^- dar³²⁸.

Sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit des geladenen und entladenen Materials ist verglichen mit den anderen eingesetzten Kathodenmaterialien sehr hoch^{325, 324}. Wie im Kapitel 4.2 erläutert, beträgt der chemische Diffusionskoeffizient von Li im Mittel $\bar{D}_{\text{Li}} \approx 10^{-8} \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und wird durch die ionische Leitfähigkeit des Materials begrenzt³²⁴. Die Leitfähigkeit des Materials kann beispielsweise durch Dotierung mit Mg^{2+} erhöht werden³²⁹.

5.1.1.1 Bewertung

Die Kennwerte für Lithiumcobaltoxid sind in Abbildung 101 aufgestellt. Es können relativ zu anderen Kathodenmaterialien niedrige gravimetrische ($E_{\text{m-LiB}} = 267 \text{ Wh/kg}$) und hohe volumetrische Energiedichten ($E_{\text{V-LiB}} = 534 \text{ Wh/l}$) mit Siliziumanoden erreicht werden. Ersteres geht mit der Limitierung der spezifischen Kapazität durch den begrenzten reversiblen Lithiierungsgrad einher ($x_{\text{Li-rev}}(\text{LiCoO}_2) = 0,5$). Letzteres liegt an der hohen Stempfdichte des Materials ($\rho_{\text{E}}(\text{LiCoO}_2) = 3,47 \text{ g/cm}^3$).

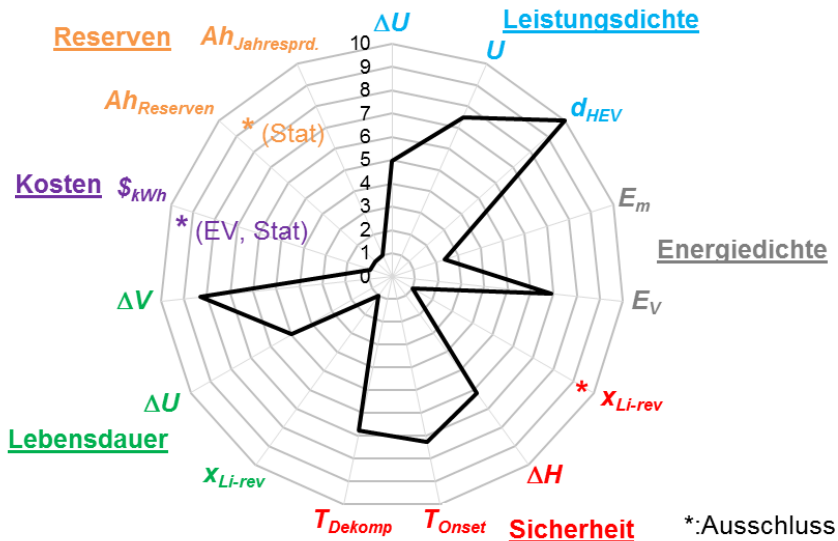


Abbildung 101: Bewertung von Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2).

Für den Einsatz in EVs und in HEVs spielt das Volumen des Speichers aufgrund des beschränkten Bauraums eine vordringliche Rolle (siehe Kapitel 3). Aus diesem Grund wird LiCoO_2 trotz des geringen Kennwertes für die gravimetrische Energiedichte ein im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien hohes Potential für die Energiedichte in Transportanwendungen zugeschrieben. Kommerzielle LiBs auf Basis von Lithiumcobaltoxid und Graphitanoden erreichen dementsprechend gravimetrische Energiedichten auf Zellebene, die vergleichbar mit denen anderer Zellchemien sind, während die volumetrische Energiedichte der betrachteten kommerziellen LiCoO_2 basierten Polymergelellzelle von Kokam die höchste der erfassten kommerziellen Zellsysteme darstellt ($E_{\text{V}}(\text{Kokam-LiB}) = 341 \text{ Wh/l}$).

siehe Tabelle 55). Die Kennwerte für die Bewertung der Leistungsdichte sprechen dafür, dass LiBs auf Basis von Lithiumcobaltoxid hohe Peakleistungswerte erreichen können. Die Tatsache, dass das Stabilitätsfenster des Standardelektrolyten überschritten wird ($BW(\Delta U, \text{LiCoO}_2) = 4,2$), kann durch die hohe maximale Partikelgröße für eine Peakentladephase ($BW(d_{\text{HEV}}, \text{LiCoO}_2) = 10$) im HEV ausgeglichen werden. Dies ist auf den hohen Lithiumdiffusionskoeffizienten des Materials zurückzuführen ($\bar{D}_{\text{Li}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Eine Nennspannung von etwa 4 V ist ein weiteres Indiz für hohe Leistungsdichten. Die im Vergleich zu anderen Systemen mittleren Leistungswerte der Kokamzelle ($P_m(\text{Kokam-LiB}) = 740 \text{ W/kg}$) können auch mit dem schlechter leitfähigeren Polymergelelektrolyten erklärt werden.

Die größte Beeinträchtigung für den Einsatz in EV, HEV und Stat sind die Kennwerte für die Sicherheit des Materials. Die im Verhältnis zu anderen Systemen geringen bis mittleren Werte für die Starttemperatur sowie die Reaktionsenthalpie der Reaktion mit dem konventionellen organischen Lösungsmittel ($T_{\text{Onset}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H = 760 \text{ J/g}$) und für die Dekompositionstemperatur des geladenen Aktivmaterials ($T_{\text{Dekom}}(\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2) = 290 \text{ }^\circ\text{C}$) geben dabei noch keinen Anlass zum Ausschluss. Im Gegensatz dazu führt der, relativ zu anderen Li-Elektrodenmaterialien, geringe maximal nutzbare Lithierungsgrad, bei dem das Material stabil ist ($x_{\text{Li-rev}} = 0,5$), dazu, dass das Material für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen wird (siehe Kapitel 4.4.1). Hierauf ist der Brand eines Batteriepacks im Boing-Dreamliner im Jahr 2013 zurückzuführen. Dieser war mit LiBs auf Basis von LiCoO_2 von GS Yuasa ausgerüstet³³⁰.

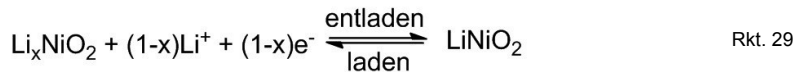
Derselbe Kennwert führt dazu, dass die Lebensdauer von LiBs auf Basis von LiCoO_2 nicht als unproblematisch anzusehen ist (Kapitel 4.3). In jedem Fall sollte das Batteriemanagement eine Überladung des Kathodenmaterials verhindern, um seine Dekomposition zu vermeiden. In diesem Zusammenhang ist auch die Überschreitung des Stabilitätsfensters des Standardelektrolyten zu nennen ($\Delta U = -0,38 \text{ V}$). Dies führt dazu, dass sich, wie für die Leistungsdichte, große Partikeldimensionen vorteilhaft auf die Degradationsreaktion des Elektrolyten auswirken. Dies stimmt ebenfalls gut mit dem relativ hohen Kennwert für den Volumeneffekt überein ($BW(\Delta V, \text{LiCoO}_2) = 8,1$). Dennoch ist die Dehnung der Partikel während der Zyklierung eine nicht zu vernachlässigende Ursache für die mechanische Kathodendegradation²⁴³. Dies wird darauf zurückgeführt, dass LiCoO_2 -Kristallsysteme lediglich elastische Volumenspannungen von bis zu 0,1 % aushalten können ohne mechanisch zu degradieren²⁴³. Insbesondere beim Einsatz von großen Partikeln wird dieser Wert wahrscheinlich überschritten. Zudem treten höhere Volumenspannungen durch die ungleichförmige Kristallexpansion auf. Trotzdem sollte der Wert von 500 Zyklen für die Kokamzelle gesteigert werden können. Dieser ist wahrscheinlich auch den geringen Verarbeitungskosten der Zelle für portable Applikationen geschuldet.

Weitere Herausforderungen stellen die Kosten und die Rohstoffparameter des cobaltbasierten Materials dar. Der hohe Co-Anteil führt aufgrund der Verfügbarkeit sowie der spezifischen Materialkosten zu Problemen beim Hochskalieren, die eine Applikation in stationären Anwendungen ausschließen. Die Zielkosten auf Zellebene von 100 €/kWh können aufgrund der hohen Co-Kosten nicht erreicht werden ($\$_{\text{kWh}} = 56,2 > 17,2 \text{ } \$/\text{kWh}$). Dementsprechend werden LiCoO_2 basierte Systeme für die Anwendung in EVs und stationären Applikationen ausgeschlossen.

5.1.2 Lithiumnickeloxid (LiNiO_2)

Lithiumnickeloxid interkaliert Lithium wie LiCoO_2 unter Oxidation von Ni^{III} (Ladung) beziehungsweise Reduktion von Ni^{IV} (Entladung) reversibel, entsprechend der Redoxreaktion in Rkt. 29. Es weist eine theoretische spezifische Kapazität von $Q_m^0 = 276 \text{ Ah/kg}$ auf und ist isostrukturell zu Lithiumcobaltoxid. Dabei existieren drei Phasen während der vollständigen Interkalation. Das delithiierte NiO_2 ist rhomboedrisch aufgebaut

und weist einen Interlayerabstand von 4,73 Å auf. $\text{Li}_{0,25-0,55}\text{NiO}_2$ ist monoklin³³¹. Der Abstand zwischen den NiO_6 -Schichten steigt bei Deinterkalation, wie bei LiCoO_2 , auf 4,8 Å ($x = 0,5$) an. $\text{Li}_{0,55-0,75}\text{NiO}_2$ hat ebenfalls eine rhomboedrische (trigonale) Struktur. Zwischen $x = 0,75-1$ findet eine Zweiphasenreaktion unter einer Verringerung des Schichtabstandes ($\sim 4,43$ Å) statt. Dies ist auf den kooperativen Jahn-Teller-Effekt für Ni^{III} im vorliegenden Ligandenfeld zurückzuführen (siehe auch Kapitel 4.3.1)^{220(pp37-43)}. Während sich die a-Gitterkonstante der trigonalen Struktur um 1,3 % verringert, expandiert die c-Gitterkonstante um 1,2 % ($x = 0,5-1$)³³². Bei der Synthese und Zyklisierung des Materials können sich Ni^{II} -Ionen in die Li-Schichten der Kristallstruktur einlagern. In der Folge erhöht sich der Lithiumdiffusionskoeffizient signifikant und die Li-Kapazität nimmt ab³³¹.



Wie für LiCoO_2 ist der Lithiierungsgrad x beschränkt. Dies ist auf die Degradation des Materials ab $\text{Li}_{0,35}\text{NiO}_2$ zurückzuführen^{220(pp37-43)}. Zusätzlich ist das vollständig delithiierte NiO_2 extrem reaktiv gegenüber dem Elektrolyten. Aus diesem Grund wird in einem Potentialbereich von 2,5-4,1 V ($x_{\text{Li-}rev} = 0,59$) zyklisiert, woraus eine spezifische Kapazität von maximal 180 Ah/kg folgt. Die Zersetzungsreaktion resultiert aus der hohen Oxidationskraft von Ni^{IV} und führt zur Bildung von Sauerstoff und $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ (Rkt. 30)²⁸⁹. Ein Überladungsschutz ist demnach elementar.



Die Zersetzung des reinen, geladenen Kathodenmaterials ($\text{Li}_{0,41}\text{NiO}_2$) wurde mittels in situ XRD und TGA-MS untersucht²⁸⁰. Dies ergab, dass die Degradation des Materials in zwei Stufen abläuft. Zunächst erfolgt der kinetisch kontrollierte, exotherme Übergang der Schichtstruktur in eine stabilere Spinellstruktur ($T_{\text{Dekom}}(\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2) = 200$ °C). Darauf folgt die endotherme Dekomposition der Spinellphase unter Bildung einer NaCl-Struktur ($2 \cdot T_{\text{Onset}}(\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2) = 265$ °C). Beim letzten Schritt wird O_2 frei gesetzt. Ein ähnlicher Mechanismus wird für LiCoO_2 und LiMnO_2 angenommen²⁸¹. Dementsprechend wurde die Alterung einer $\text{LiNiO}_2/\text{C}_6$ basierten LiB unter hohen Temperaturen auf die Degradation der Kathode zurückgeführt²⁹⁴.

Der Li-Diffusionskoeffizient des ungealterten Materials beträgt im Mittel $\bar{D}_{\text{Li}}(\text{LiNiO}_2) \approx 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist im mittleren Bereich, relativ zu anderen Kathodenmaterialien. Ein Phänomen, das zu einer Verringerung des Li-Diffusionskoeffizienten führt, ist der Wechsel von Ni^{II} in die Li⁺-Schichten^{220(pp37-43)}.

5.1.2.1 Bewertung

Die Kennwerte für Lithiumnickeloxid sind in Abbildung 102 aufgestellt. Dementsprechend können im Vergleich zu LiCoO_2 geringfügig höhere gravimetrische ($E_{m-\text{LiB}} = 273$ vs 267 Wh/kg) jedoch deutlich niedrigere volumetrische Energiedichten ($E_{V-\text{LiB}} = 407$ vs 534 Wh/l) mit Siliziumanoden erreicht werden. Die Energiedichte ist dementsprechend für Transportanwendungen ausreichend.

Die Kennwerte für die Bewertung der Leistungsdichte sprechen dafür, dass LiBs auf Basis von LiNiO_2 hohe Peakleistungswerte erreichen können. Das Stabilitätsfenster des Standardelektrolyten wird nur leicht überschritten ($\text{BW}(\Delta U, \text{LiNiO}_2) = 9,6$), sodass der im Vergleich zu LiCoO_2 verringerte maximale Partikelradius ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}, \text{LiNiO}_2) = 5$) ausgeglichen werden kann. Die Nennspannung ist mit 3,6 V im mittleren Bereich der übrigen Kathodenmaterialien.

Die größte Beeinträchtigung für den Einsatz in EV, HEV und stationären Anwendungen sind die Kennwerte für die Sicherheit des Materials. Dabei wird vor allem die extrem hohe Reaktionsenthalpie in Verbindung mit der mittleren Starttemperatur der Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten ($T_{\text{Onset}} = 184\text{ °C}$; $\Delta H = 1.600\text{ J/g}$) als problematisch eingestuft. Hinzu kommt der relativ zu anderen Kathodenmaterialien geringe maximal nutzbare Lithierungsgrad bei dem das Material stabil ist ($x_{\text{Li-rev}} = 0,59$). Diese Datenlage führt dazu, dass LiNiO_2 für die betrachteten Applikationen als Kathodenmaterial ausgeschlossen wird.

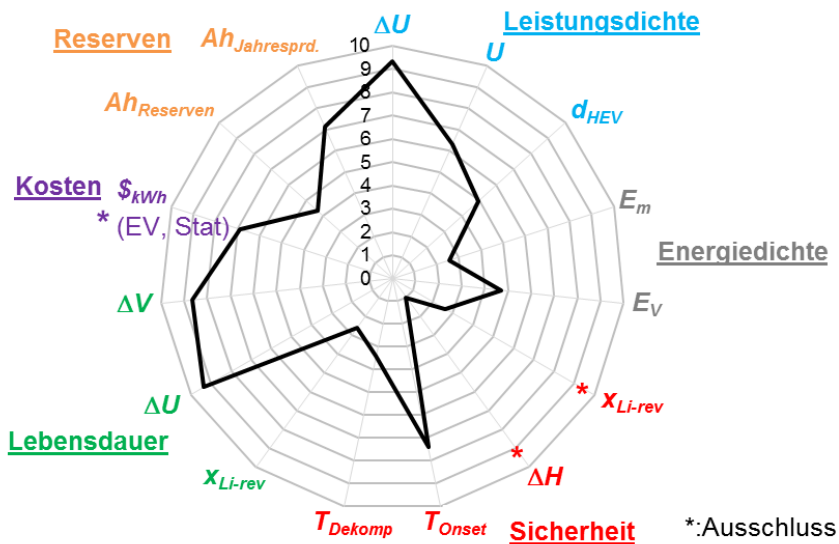


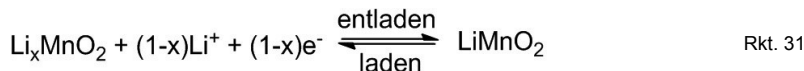
Abbildung 102: Bewertung von Lithiumnickeloxid (LiNiO_2).

Der begrenzte reversible Lithierungsgrad, der bei einer Überladung dazu führt, dass sich das Material zersetzt, ist die Hauptursache für mögliche Probleme in Verbindung mit der Lebensdauer des Materials (siehe auch Kapitel 4.4.1). Die irreversible Umlagerung von Nitionen in die Li-Schichten führt weiterhin dazu, dass sich der Widerstand erhöht und die Kapazität verringert. Im Gegensatz dazu sprechen die ausreichende Stabilität des Elektrolyten gegenüber der Nennspannung sowie der relativ geringe Volumeneffekt ($\Delta V = 1,5\%$) für eine potentiell hohe Lebensdauer. Die Partikelgröße kann stark reduziert werden. Dies führt zu einer weiteren Verminderung der Auswirkung des Volumeneffekts. Durch die erhöhte Reaktivität des überladenen Materials gegenüber dem Elektrolyten, könnte die aus den geringeren Partikelgrößen resultierende höhere Kontaktfläche jedoch zu einer erhöhten Degradationsrate führen. Das Batteriemanagement sollte eine Überladung des Kathodenmaterials vermeiden, um Dekompositionsreaktionen zu verhindern.

Die Kostenbewertung des Materials ist gegenüber dem Co basierten Material deutlich verbessert, jedoch nicht ausreichend, um die angestrebten Zielkosten auf Zellebene zu erreichen ($\$_{\text{kWh}} = 19,4 > 17,2\text{ \$/kWh}$, siehe Kapitel 4.5). Demnach wird LiNiO_2 für die Anwendung im EV und in stationären Applikationen ausgeschlossen. Im Falle der Rohstoffparameter sind die Ni-Reserven limitierend aber nicht als problematisch einzuschätzen.

5.1.3 Lithiummanganoxid (LiMnO₂)

Das Lithiummanganoxid mit einer Schichtstruktur kann gemäß Rkt. 31 durch den Wechsel zwischen Mn^{III} und Mn^{IV} reversibel Lithium ein- und auslagern. Die theoretische Kapazität bei vollständiger Delithierung beträgt $Q_m^0 = 285 \text{ Ah/kg}$.



Wie in Abbildung 103-rechts anhand des Mn-O-Li-Phasendiagramms deutlich wird, existiert eine Vielzahl von Phasen in diesem System. Dabei können sowohl Spinellverbindungen (zwischen Mn₃O₄ und LiMn₂O₄) als auch Schichtverbindungen des NaCl-Typs (zwischen MnO und Li₂MnO₃) auftreten²⁸¹. Die Spinell- und Schichtverbindungen können elektrochemisch und thermisch ineinander umgewandelt werden, wie an den Verbindungen der Phasengrenzen im Phasendiagramm in Abbildung 103-rechts zu sehen ist. Die Bildung von Spinellphasen in LiMnO₂-Schichtverbindungen ist mit großen Volumeneffekten verbunden und sorgt für die Umlagerung von Mn-Ionen in die Lithiumschichten. Dies führt zu irreversiblen Kapazitätsverlusten und wird daher in realen Systemen soweit wie möglich umgangen³³³. Abbildung 103-links zeigt die elektrochemische Umwandlung des Li_{0,28}Mn₂O₄-Spinells zu einer Schichtverbindung ab 3,5 V³³⁴. Das Spinell wird dementsprechend, wie im Kapitel 4.3.1 beschrieben, bis zu einem Lithierungsgrad von $x_{\text{Li-}rev} = 1$ und nicht darüber hinaus zyklisiert ($U(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 3,5 \text{ bis } 4,2 \text{ V}$; $Q_m^0(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 148 \text{ Ah/kg}$).

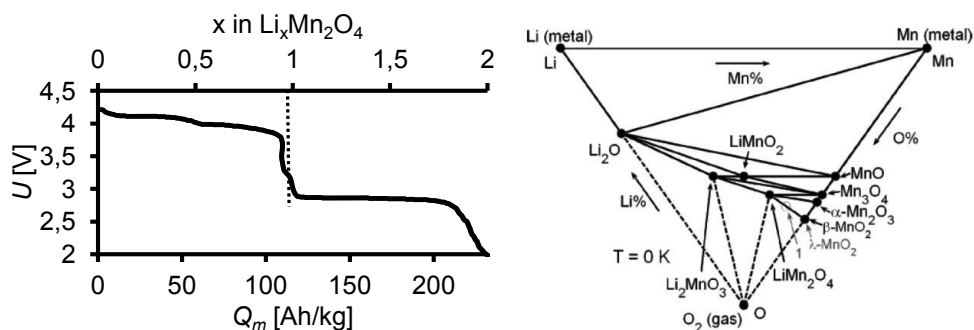


Abbildung 103: links: Entladekennlinie einer Li_{0,28}Mn₂O₄-Halbzelle bei 3,33 mAh/g³³⁴. rechts: Phasendiagramm von Li, O und Mn²⁸¹.

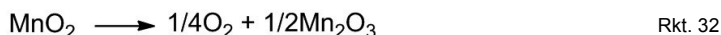
Wie ausführlicher von Thackeray et al. beschrieben³³⁵, existieren verschiedene LiMnO₂-Schichtverbindungen:

- Die monokline, polymorphe m-LiMnO₂-Phase mit einer α-NaFeO₂-Struktur. Diese nimmt nicht wie LiCoO₂ die rhomboedrische R $\bar{3}$ m-, sondern eine monokline C2/m-Raumgruppe ein. Dies wird auf die Verzerrung des MnO₆-Oktaeders aufgrund des Jahn-Tellereffekts für das Mn^{III}(d⁴) zurückgeführt (siehe auch Kapitel 4.3.1)³³⁶.
- In der orthorhombischen o-LiMnO₂-Phase mit einer Schichtstruktur sind die MnO₆- und LiO₆-Oktaeder nicht vollständig parallel zur Kugelpackung der O²⁻-Atome angeordnet³³⁷.
- Die β-LiMnO₂-Phase weist eine Rutilstuktur auf und wurde in aktuellen Veröffentlichungen als ein Material mit hohen, spezifischen, reversiblen Lithiumkapazitäten identifiziert³³⁸.
- α-LiMnO₂ hat eine Hollanditstruktur, die in der Regel durch Li₂O stabilisiert wird³³⁹.

- γ - MnO_2 gehört dem Ramsdellit-Strukturtyp an und verfügt über Tunnel vergleichbar mit Rutil. Diese sind für Lithium undurchlässig und verleihen der Struktur zusätzliche mechanische Stabilität³⁴⁰.

Das Li_xMnO_2 -Kathodenmaterial in derzeitigen LiBs besteht üblicherweise aus einer Mischung von α - LiMnO_2 und γ - MnO_2 ³⁴⁰, kann aber auch aus purem o- oder m- LiMnO_2 aufgebaut sein³³⁶⁻³³⁷. Die Kennwerte für LiMnO_2 -Kathoden werden dementsprechend für Mischungen bestimmt. Der Spannungsbereich für das Schichtsystem wird üblicherweise zwischen 2 und 3,5 V eingestellt und es wird ein Lithiierungsgrad von 0,31 nicht unterschritten ($x_{\text{Li-REV}} = 0,69$), da sonst auch für die Schichtverbindungen eine Konversion zur Spinellverbindung auftritt³³⁵. Demnach wird von einer theoretischen Kapazität von $Q_m^0 = 213 \text{ Ah/kg}$ ausgegangen.

Neben dem irreversiblen Kapazitätsverlust durch thermisch oder elektrisch initiierte Phasenwechsel zur Spinellstruktur³⁴¹, tritt Sauerstofffreisetzung durch Dekomposition des Reinmaterials auf (Rkt. 32)²⁸⁹.



Außerdem wurde aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung ein Wechsel der Mn-Kationen auf Oxidationsplätze beobachtet, was unter anderem zu einer Verringerung der Lithiumdiffusivität führte³⁴¹. Die Jahn-Teller Verzerrung für Mn^{III} kann zu einer Verzerrung des Kristallgitters während der Zyklierung führen (siehe auch Kapitel 4.3.1). Daraus folgt die irreversible Degradation des Aktivmaterials³³⁸. In diesem Zusammenhang ist der Volumeneffekt von 6,3 % ein weiterer Faktor, der zu verstärkten mechanischen Degradationsprozessen führt. Li et al. konnten die Auswirkungen des Effekts durch nanodimensionierte Aktivmaterialpartikel minimieren³⁴². Die beschriebenen Faktoren führen zu einer niedrigen zyklischen Lebensdauer für bisherige LiBs auf Basis von LiMnO_2 -Schichtverbindungen.

5.1.3.1 Bewertung

Die Kennwerte für Lithiummanganoxid sind in Abbildung 104 aufgestellt. Dementsprechend können im Vergleich zu LiCoO_2 und LiNiO_2 leicht geringere gravimetrische ($E_{m-\text{LiB}} = 234$ vs 267 und 273 Wh/kg), und deutlich herabgesetzte volumetrische Energiedichten ($E_{V-\text{LiB}} = 289$ vs 534 vs 407 Wh/l) mit Siliziumanoden erreicht werden. Dies ist auf die reduzierte Spannung und Stempfdichte des Materials zurückzuführen ($\rho_E(\text{LiMnO}_2) = 1,8 \text{ g/cm}^3$). Die Mindestreichweite für EVs von 100 km wird trotzdem auch mit LiBs auf Basis von Graphitanoden erreicht ($E_{m-\text{LiB}}(\text{LiMnO}_2/\text{C}_6) = 191 \text{ Wh/kg}$; $E_{V-\text{LiB}}(\text{LiMnO}_2/\text{C}_6) = 278 \text{ Wh/l}$). Mit Lithiumtitanatanoden hingegen werden die Mindestwerte für die gravimetrische ($E_{m-\text{LiB}}(100 \text{ km}) > 76 \text{ Wh/kg}$) und volumetrische Energiedichte ($E_{V-\text{LiB}}(100 \text{ km}) > 152 \text{ Wh/l}$) nicht erreicht ($E_{m-\text{LiB}}(\text{LiMnO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 59 \text{ Wh/kg}$; $E_{V-\text{LiB}}(\text{LiMnO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 123 \text{ Wh/l}$). Dies führt zum Ausschluss von Lithiummanganoxid in Kombination mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und LiTiO_2 -Anoden.

Die Kennwerte für die Bewertung der Leistungsdichte sprechen dafür, dass LiBs auf Basis von LiMnO_2 mittlere bis hohe Peakleistungswerte erreichen können. Das Stabilitätsfenster des Standardelektrolyten wird nicht überschritten ($\text{BW}(\Delta U, \text{LiMnO}_2) = 10$), sodass der im Vergleich zu LiCoO_2 verringerte maximale Partikelradius ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}, \text{LiMnO}_2) = 2,9$) ausgeglichen werden kann. Die Nennspannung ist mit 2,75 V deutlich im unteren Bereich der Interkalationskathodenmaterialien.

Die Bewertungsfaktoren für die Reaktionsenthalpie und die Starttemperatur der Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmitttelektrolyten wurden im Rahmen der Literaturanalyse für LiMnO_2 nicht gefunden. Sie sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ähnlich zu den Werten für LiMn_2O_4 . Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Energiegehalt der Materialien ähnlich ist und eine lineare Korrelation zwischen Energiegehalt von

Interkalationskathoden und Werten für T_{Onset} und ΔH besteht (siehe Kapitel 4.4). Des Weiteren basieren beide Materialien auf dem $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$ -Redoxprozess in einem Manganoxid. Verglichen zu anderen Kathodenmaterialien gehen die angenommenen Werte einher mit der Korrelation zwischen Energiedichte und Sicherheitskennwerten, im oberen mittleren Bereich der Bewertungsskala. Der Wert für T_{Onset} von mehr als 200 °C ($T_{\text{Onset}} = 212$ °C) sorgt dafür, dass die Kathodenelektrolytreaktion mehr als 100 °C später einsetzt als die Anodenelektrolytreaktion. Dies spricht dafür, dass das thermische Durchgehen der Zellen durch ausreichende Kühlung weitgehend vermieden werden kann, was durch das Ausbleiben des thermischen Durchgehens bei Sicherheitstests an $\text{Li}_{6,9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Zellen von Amine et al. bestätigt wird³⁴³. Ein weiteres Indiz für gute Sicherheitseigenschaften des Materials ist die extrem hohe Temperatur von $T_{\text{Dekomp}} = 385$ °C bei der Sauerstoff aus der Verbindung freigesetzt wird. Der maximal nutzbare Lithiierungsgrad kann für die Betrachtung der Sicherheit weitgehend vernachlässigt werden (siehe Abbildung 104, gestrichelte Linie). Dies beruht darauf, dass der Lithiierungsgrad nicht aufgrund der Dekomposition des Reinmaterials unter O_2 -Freisetzung oder einer erhöhten Reaktivität mit dem Elektrolyten begrenzt ist, wie im Falle von LiCoO_2 und LiNiO_2 , sondern, dass die thermisch weitgehend neutrale Umwandlung zum Spinell den maximal nutzbaren Lithiumgehalt definiert. Die Kennwerte für die Bewertung der Sicherheit des Materials geben daher keinen Anlass zum Ausschluss.

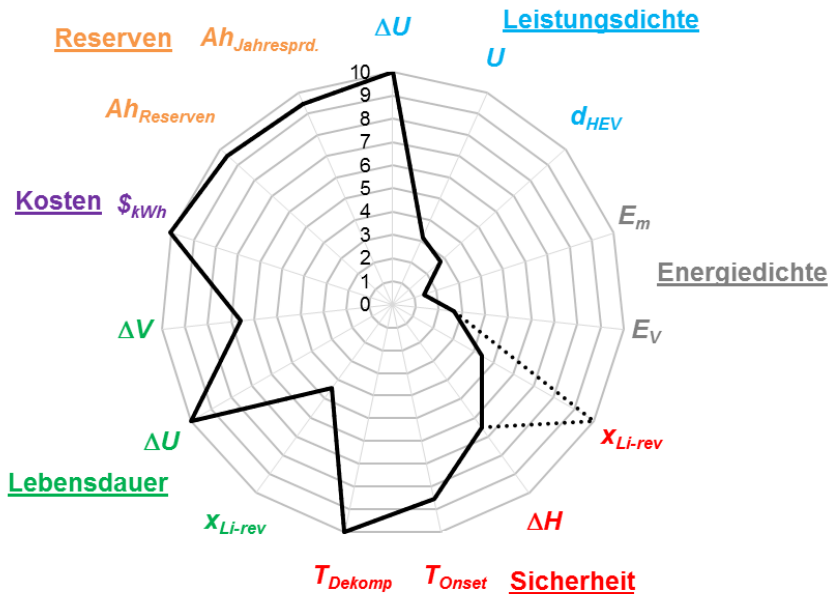


Abbildung 104: Bewertung von Lithiummanganoxid (LiMnO_2) mit (durchgehende Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Berücksichtigung des maximal nutzbaren Lithiierungsgrades $x_{\text{Li-rev}}$ für die Sicherheit des Materials.

Anders verhält es sich für die Lebensdauer des Materials. Für diese sind die Umwandlung zum Spinell sowie der relativ hohe Volumeneffekt des Materials dominierend. Beide Effekte sorgen für eine niedrige Lebensdauer von LiMnO_2 basierten Zellen, die in Folge dessen hauptsächlich im portablen Bereich Anwendung finden. Ein Ansatz um dies zu verhindern, ist die Nanodimensionierung der Partikel, die aufgrund der geringen Nennspannung des Materials möglich ist ($\Delta U = 0,85$ V). Das Batteriemangement sollte Überladung des Kathodenmaterials vermeiden, um Phasenumwandlung zu verhindern.

Die Kostenbewertung des Materials ist gegenüber den Co und Ni basierten Materialien vielversprechend. Im Falle der Rohstoffparameter sind die Mn-Reserven limitierend jedoch nicht als problematisch einzuschätzen.

5.1.4 Abgeleitete Schichtverbindungen

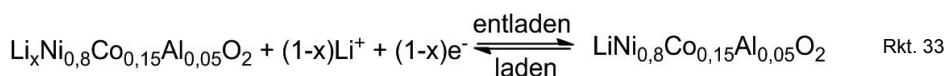
Es existiert eine Vielzahl von Materialien für Interkalationskathoden, deren Strukturen und elektrochemisches Verhalten auf den drei beschriebenen Materialien LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2 basiert. Durch teilweise Substitution von Co, Ni oder Mn durch ein oder mehrere der folgenden Metalle: Al, Ni, Co, Cr, Ti, Mn und Mg werden Verbindungen des generellen Aufbaus $\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{M}''_n\text{M}'''_m\text{O}_2$ ($y+z+n+m=1$) erhalten. Weiterhin können Kompositverbindungen, also Mischungen aus verschiedenen Schichtverbindungen (z.B. $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$), zu der Verbindungsklasse mit einer $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Struktur zugeordnet werden.

Die Substitution von $\text{Co}^{\text{III/IV}}$ oder $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ mit anderen Metallionen resultiert sowohl in der Erhöhung der Stabilität der reinen, delithiierten Materialien als auch in einer erhöhten Stabilität gegenüber dem Elektrolyten. Dies führt dazu, dass die Parameter für die Bewertung der Sicherheit ($x_{\text{Li-rev}}$, ΔH , T_{Onset} , T_{Dekomp}) gegenüber LiCoO_2 und LiNiO_2 zum Teil signifikant verbessert werden können. Insbesondere wird im Allgemeinen keine Sauerstofffreisetzung unterhalb eines kritischen Lithiierungsgrades bei Raumtemperatur beobachtet. Ein Austausch von $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$ führt zu einer Stabilisierung der Struktur gegenüber der Umwandlung zum Spinell und einer verminderten Auflösung von Mn^{II} nach der Disproportionierung von Mn^{III} . Weiterhin kommt es zu einer Optimierung der Lebensdauerkennwerte ($x_{\text{Li-rev}}$, ΔV). Eine Reduktion des Volumeneffekts kann dabei für alle abgeleiteten Schichtmaterialien beobachtet werden ($\Delta V \approx 0,2$ bis 1%).

Bei dem Zusatz von redoxinaktiven Metallen (Mg^{II} , Al^{III} , Ti^{III} , ...) wird eine vollständige Delithiierung verhindert. Dies führt in der Regel zu einer geringeren zyklischen Alterung³⁴⁴. In den meisten Mischoxiden zeigt Mn^{IV} ebenfalls keine Redoxaktivität.

5.1.5 Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, NCA)

Der Redoxprozess des vom LiNiO_2 abgeleiteten $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA, allgemein: $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$) basiert entsprechend Rkt. 33 auf der reversiblen Umwandlung von $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ und $\text{Co}^{\text{III/IV}}$. Dabei wird, ausgehend vom entladenen Material, zunächst Ni^{III} und anschließend Co^{III} oxidiert. Al^{III} ist inaktiv, sodass der maximal nutzbare Lithiierungsgrad $x_{\text{Li-rev}} = 0,95$ und somit die theoretische spezifische Kapazität $Q_m^0 = 301 \text{ Ah/kg}$ beträgt^{277, 307}. Die Bewertungsfaktoren des Materials sind in Abbildung 105 aufgetragen. Die Verbindung liegt als Mischkristall aus LiNiO_2 , LiAlO_2 und LiCoO_2 vor und hat eine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur ($\text{R}\bar{3}\text{m}$). In realen Systemen werden spezifische Kapazitäten von $Q_m = 173 \text{ Ah/kg}$ erreicht, was einem maximal nutzbaren Lithiierungsgrad von $x_{\text{Li-rev}} = 0,57$ entspricht³⁰⁷. Das Material weist somit höhere Bewertungsfaktoren für die gravimetrische Energiedichte auf als LiNiO_2 oder LiCoO_2 ($E_{\text{m-LiB}} = 315 > 273$ oder 266 Wh/kg). Im Falle der volumetrischen Energiedichte wird es aufgrund der geringeren Stempfdichte ($\rho_E = 2,2 \text{ g/cm}^3$) von LiCoO_2 übertroffen. Die Energiedichte der kommerziellen LiB von Gaia auf Basis von NCA ist niedriger als die der LiCoO_2 oder LiNiO_2 basierten LiBs (siehe Tabelle 55). Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der unterschiedlichen Anwendungsbereiche (Transport gegenüber Portabel) in der Gaia-Zelle mehr Passivkomponenten verbaut sind. $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ basierte LiBs werden aufgrund der hohen Energiedichten häufig als potentielles Material für LiBs in EVs diskutiert³⁴⁵.



Im Vergleich zu LiNiO_2 weist $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ eine geringere Alterung durch den Wechsel von Ni auf das Li-Untergitter auf, der zu einer Reduktion der Lithiumdiffusivität führt³⁴⁶. Der Wert für den Lithiumdiffusionskoeffizienten des ungealterten Materials ist jedoch geringer als für LiNiO_2 ($\bar{D}_{\text{Li}} = 5,5 \cdot 10^{-11}$ vs $3,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$). Dies erfordert einen geringeren maximalen Partikelradius für $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 1,6$ vs 5), der aufgrund des hohen Bewertungsfaktors für das Stabilitätsfenster ($\text{BW}(\Delta U) = 8,3$) in realen Systemen erreicht werden kann ($P_m(\text{Gaia-LiB}) = 1.080 \text{ W/kg}$). Dieser Wert entspricht etwa der Hälfte des Wertes für die LiFePO_4 basierte, kommerzielle Zelle von A123 (siehe Tabelle 55, $P_m(\text{A123-LiB}) = 2.538 \text{ Wh/kg}$). LiFePO_4 weist ähnliche Werte für die Mindestpartikelgröße auf ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}, \text{LiFePO}_4) = 1,1$). Das Nennpotential der Elektrode liegt aber innerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten ($\text{BW}(\Delta U, \text{LiFePO}_4) = 10$), sodass, im Gegensatz zu $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, keine Oberflächenschichten auf der Kathode gebildet werden, die zu einer signifikanten Widerstandszunahme führen²¹¹.

Die zentralen Vorteile von $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ gegenüber LiNiO_2 sind die geringere Enthalpie und höhere Starttemperatur der Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmittel-elektrolyten ($T_{\text{Onset}} = 199$ vs $184 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H = 978$ vs 1.600 J/g). Außerdem ist die geladene Spezies stabiler als NiO_2 , sodass im Gegensatz zu LiNiO_2 für überladenes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ mit $x < 0,15$ erst ab $171 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Strukturwechsel unter Sauerstoff-freisetzung auftritt³⁴⁷. Die Dekompositionstemperatur der geladenen Verbindung ($T_{\text{Dekomp}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$) ist somit höher als die von $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ ($T_{\text{Dekomp}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$). Bezüglich der Sicherheitsparameter ist die Verbindung vor allem auch aufgrund des limitierten maximal nutzbaren Lithiierungsgrades, der durch eine Abnahme der Sicherheitseigenschaften begrenzt ist, nicht als sicher einzustufen. Aus diesem Grund wird $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, wie LiCoO_2 und LiNiO_2 , für die betrachteten Anwendungen ausgeschlossen.

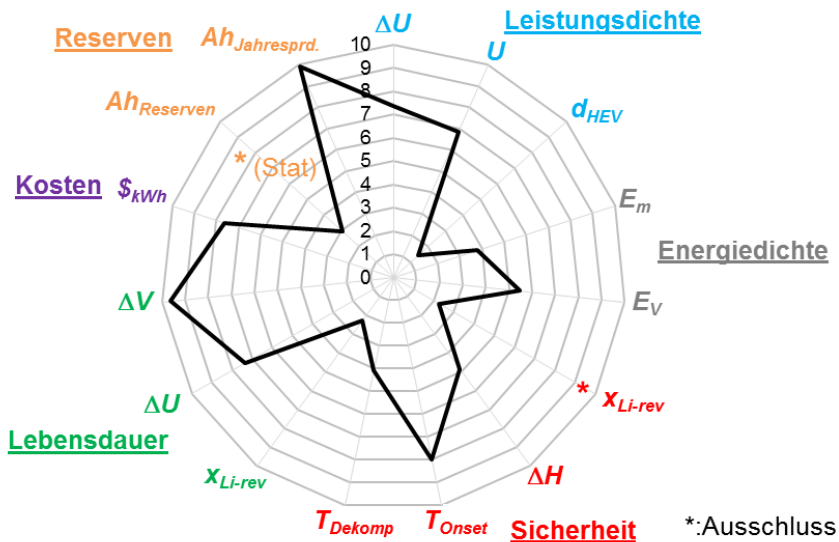


Abbildung 105: Bewertung von Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$).

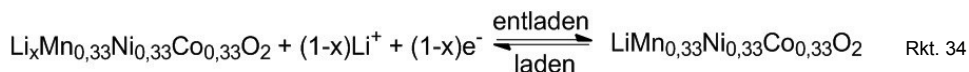
Die Lebensdauer von $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ist vordringlich durch die Stabilität des Elektrolyten, sowie durch den begrenzten Lithiierungsgrad beschränkt. Der Volumeneffekt ist gegenüber LiNiO_2 deutlich verringert ($\Delta V = 0,4$ vs $1,5 \%$). In Lebensdaueruntersuchungen an dem Material wurde Oberflächenschichtbildung aus der Degradation des Elektrolyten³⁴⁸, Bildung einer NiO -artigen Oberflächenschicht mit hohem Widerstand²⁷⁷, O_2 -Verlust sowie die

Degradation der ionischen und elektronischen Leitungswege und irreversible Strukturveränderungen als weitere Ursachen für die Alterung angeführt²¹¹. Entsprechend ist die Lebensdauer der kommerziellen Zelle auf 1.000 Nennkapazitätsdurchsätze beschränkt³⁴⁹. Dieser Wert ist deutlich geringer als für die LiFePO₄ basierte, kommerzielle Zelle von A123 unter vergleichbaren Testbedingungen (7.000 Nennkapazitätsdurchsätze, siehe Tabelle 55).

Der Kostenbewertungsfaktor des Materials fällt aufgrund der höheren spezifischen Kapazität und der höheren Nennspannung besser aus als für LiNiO₂ ($BW(\$_{kWh}) = 7,6$ vs 6,9). Die geringeren spezifischen Kosten führen dazu, dass der Zielwert von 100 €/kWh mit LiBs auf Basis von LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ erreicht werden kann ($\$_{kWh} = 15,0 < 17,2$ $\$/kWh$). Die Bewertung der Rohstoffreserven fällt aufgrund des erhöhten Co-Anteils schlechter aus als für LiNiO₂, während die Jahresproduktion im Gegensatz zu LiNiO₂ lediglich durch Li limitiert wird. Aus diesen Gründen wird das Material für die Anwendung in stationären Anwendungen ausgeschlossen.

5.1.6 Lithiumnickelmangancobaltoxid (LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂, NMC)

Die aktuell häufig in kommerziellen LiBs eingesetzte LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂-Schichtverbindung besteht aus einem Mischkristall aus LiMnO₂, LiNiO₂ und LiCoO₂³⁵⁰. Deren Bewertungsfaktoren sind in Abbildung 106 aufgetragen. Wie im Falle von LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ findet bei der Lithiuminterkalation ein reversibler Übergang zwischen Ni^{III} und Ni^{IV} sowie Co^{III} und Co^{IV} statt (siehe Rkt. 34). Der Zyklisierungsbereich wird beschränkt, um die Disproportionierung von Mn^{III} zu verhindern, die in der Phasenumwandlung zum Spinell resultiert (siehe auch Kapitel 4.3.1). Daher beträgt der theoretische maximal nutzbare Lithiierungsgrad $x_{Li-rev} = 0,67$ und die theoretische spezifische Kapazität $Q_m^0 = 200$ Ah/kg. In derzeitigen Zellen werden Werte von $Q_m = 174$ Ah/kg in einem Spannungsbereich zwischen 3 und 4,3 V erreicht¹⁰⁵, was einem Lithiierungsgrad von $x_{Li-rev} = 0,6$ entspricht³⁵¹. Bei Erhöhung der Ladeschlussspannung auf bis zu 5,2 V können auf Kosten von einer verstärkten Degradation durch die zusätzliche Oxidation von Mn höhere spezifische Kapazitäten erreicht werden³⁵¹. LiBs auf Basis von LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ werden vergleichbare Energiedichten wie für LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ zugeschrieben und sind dementsprechend ebenfalls oft diskutierte Systeme für die Applikation in EVs und HEVs ($E_{m-LiB} = 312$ Wh/kg; $E_{v-LiB} = 465$ Wh/l)³⁵¹.



Die Kennwerte zur Bewertung der Leistungsdichte von LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ sind vergleichbar mit denen von LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂. Der im Verhältnis zu anderen Interkalationselektroden geringe Li-Diffusionskoeffizient ($\bar{D}_{Li} = 2,2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s) muss durch geringe Partikelgrößen ausgeglichen werden ($d_{HEV} = 10,8$ μm). Dies ist aufgrund der Überschreitung des Stabilitätsfensters derzeitiger Elektrolyte bedingt möglich ($\Delta U = -0,27$ V) und führt zu mittleren Leistungsdichten in kommerziellen Systemen mit nanoskalaren Partikeln ($P_m(\text{Akasol-LiB}) = 1.400$ Wh/kg, siehe Tabelle 55).

Im Allgemeinen werden LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ bessere Sicherheitseigenschaften zugeordnet als LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, LiCoO₂ oder LiNiO₂³⁴⁵. Dies beruht auf einer höheren Starttemperatur und geringeren Enthalpie der Reaktion der bis auf 4,3 V geladenen Verbindung (Li_{0,45}Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, NCA vs Li_{0,55}Ni_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂, NMC) mit dem konventionellen organischen Lösungsmittlelektrolyten sowie einer höheren Dekompositionstemperatur ($T_{Onset} = 175$ vs 275 °C; $\Delta H = 1.460$ vs 790 J/g; $T_{Dekomp} = 180$ vs 280 °C)³⁴⁵. Durch Beschichtung des Materials mit CoAl-MMO können die Sicherheitskennwerte gegenüber NCA weiter optimiert werden ($\Delta H_{Dekomp} = 513$ vs 768 J/g; $T_{Dekomp} = 225$ vs 210 °C)³⁵². Wie jedoch von Haiyan et al. gezeigt, sinkt die Starttemperatur der Kathodenelektrolytreaktion bei

einem Lithierungsgrad von weniger als 0,2 auf 100 °C, während die Reaktionsenthalpie exponentiell auf bis auf 700 J/g ansteigt (siehe auch Kapitel 4.4)²⁶². Der maximal nutzbare Lithierungsgrad wird also durch die Sicherheitseigenschaften des Materials limitiert und muss durch ein geeignetes Managementsystem überwacht werden. Daher wird das Kathodenmaterial für alle betrachteten Applikationen ausgeschlossen.

Aufgrund des erhöhten Co-Anteils liegen die spezifischen Materialkosten mit $\$_{kWh} = 26,5$ $\$/kWh$ oberhalb des für den Zielwert von 100 $\$/kWh$ notwendigen Werts von 17,2 $\$/kWh$. Aus diesem Grund wird das Material für die Applikation in EVs und stationären Anwendungen ausgeschlossen. Zusätzlich zeigt das Material aufgrund des Co-Anteils einen Bewertungsfaktor für die Rohstoffreserven der zu einem Ausschluss des Materials für stationäre Anwendungen führt.

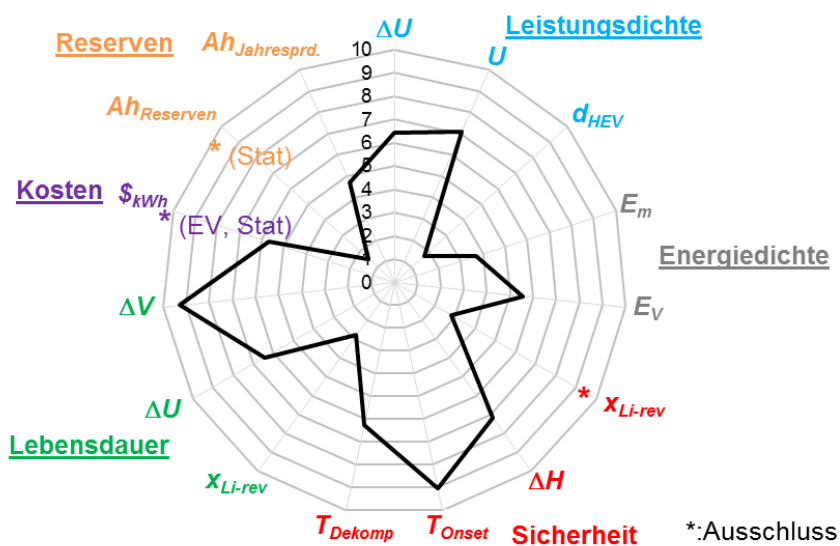
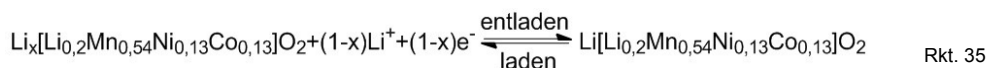


Abbildung 106: Bewertung von Lithiumnickelmangancobaltoxid ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, NMC).

5.1.7 Lithiummanganoxid-Lithiumcobaltnickeloxid ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, Komposit)

Neben Verbindungen wie $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ oder $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, die homogene Mischkristallsysteme bilden, existieren Komposite aus Schichtverbindungen mit dem allgemeinen Aufbau $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMM}'\text{O}_2$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$), auf Basis des lithiumreichen Manganoxids Li_2MnO_3 und diversen anderen Übergangsmetalloxiden³⁴⁰. Ein Komposit dieses Aufbaus, der oft diskutiert wird, ist $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$. Dieser bildet eine Verbindung und kann als ein Mischkristall des Aufbaus $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}]\text{O}_2$ angesehen werden²¹⁴. Der Lithiumde- und -interkalationsprozess basiert gemäß Rkt. 35 auf der Umwandlung zwischen Ni^{III} und Ni^{IV} sowie zwischen Co^{III} und Co^{IV} und Mn^{III} und Mn^{IV} . Die Bewertungsfaktoren sind in Abbildung 107 aufgetragen.



Wie ursprünglich von Thackeray et al. gezeigt, wird das für die Lithiuminterkalation inaktive Li_2MnO_3 bei der ersten Ladung ab einer Spannung von 4,4 V unter Bildung von O_2 und MnO_2

aktiviert³⁴⁰. Es wird dabei also irreversibel Li_2O aus der Verbindung erzeugt und somit $(x-\delta)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \delta\text{MnO}_2 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ gebildet. Dabei ist der Anteil von umgesetzten Li_2MnO_3 (δ) abhängig von der Ladeschlussspannung. Li_2MnO_3 ist eine Schichtverbindung ($[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$), in der tetravalentes Mn und monovalentes Li die Metallschicht besetzen und eine monokline C2/m-Struktur bilden³⁴⁰. Bei einer Spannungsgrenze von 4,6 V wird ein Wirkungsgrad von etwa 80 % im ersten Zyklus erhalten und die Verbindung $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}]\text{O}_2$ mit einem Wert für δ von 0,2 erzeugt. Die Struktur besteht aus einem Mischkristall aus LiNiO_2 , LiCoO_2 und LiMnO_2 mit der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur sowie Li_2MnO_3 ³⁵³.

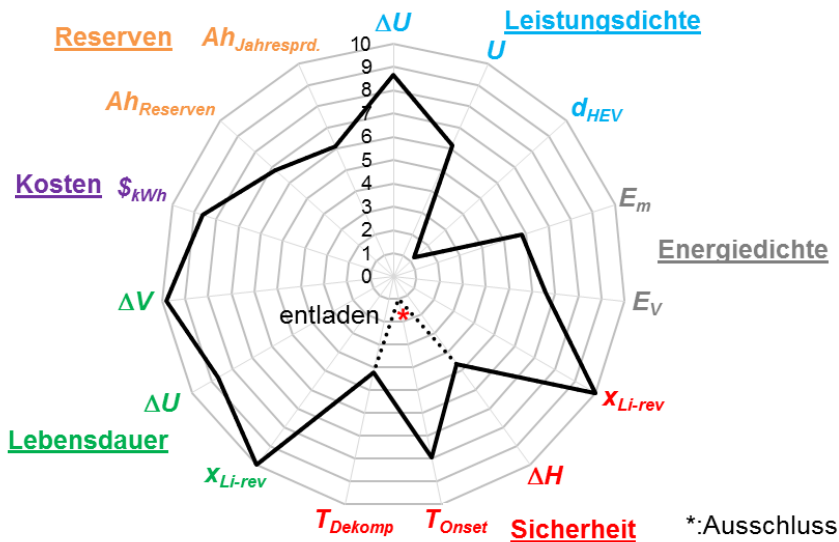


Abbildung 107: Bewertung vom Komposit: Lithiummanganoxid-Lithiumcobaltnickeloxid ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$).

Bei vollständiger Entladung bis auf 2 V wird ein Teil des Mn^{IV} zu Mn^{III} reduziert. Dies führt zu verstärkter Alterung aufgrund der Disproportionierung von Mn^{III} und der Löslichkeit von Mn^{II} im Elektrolyten sowie Spinellbildung induziert durch die Jahn-Teller-Verzerrung und O-Verlust (siehe Kapitel 4.3.1)³⁵⁴. Aus diesem Grund wird das Material zwischen 3 und 4,7 V zyklisiert, was in derzeitigen Zellen zu einer spezifischen Kapazität von $Q_m = 248 \text{ Ah/kg}$ bei einem maximal nutzbaren Lithierungsgrad von $x_{\text{Li-rev}} = 1$ führt³⁵⁵. Die Energiedichte des Materials übersteigt die anderer Interkalationskathoden somit deutlich. In Kombination mit Si-Anoden können bezüglich der gravimetrischen Energiedichte Reichweiten von mehr als 500 km in EVs erreicht werden ($E_{m\text{-LiB}} = 384 \text{ Wh/kg}$). Für die volumetrische Energiedichte wird der für 500 km notwendige Wert nicht erreicht ($E_{v\text{-LiB}} = 516 \text{ Wh/l}$).

Bezüglich der Leistungsdichte werden Li-Diffusionskoeffizienten von im Mittel $\bar{D}_{\text{Li}} = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ erhalten. Verglichen zu anderen Kathodenmaterialien führt dies zu geringen maximalen Partikelradien, die aufgrund der Überschreitung der Nennspannung des Stabilitätsfensters derzeitiger Elektrolyte nur bedingt möglich sind. Von Yang et al. wurden Entladeraten von 5 C in Li-Halbzellen mit Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M als Elektrolyt erreicht, sodass der beschriebene Ansatz zumindest in wenig gealterten Zellen zu ausreichenden Leistungsdichten führt³⁵⁶.

Wie in Abbildung 108-links anhand der Entladungskennlinie für eine Kompositkathode $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}]\text{O}_2$ verdeutlicht, weist der Spannungsverlauf eine kontinuierliche

Steigung auf und verläuft über einen breiten Kapazitätsbereich oberhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten von 3,6 V. Die Bildung von Kathodenoberflächenschichten als Produkt der oxidativen Dekomposition des Elektrolyten ist somit eine wichtige Ursache für die Degradation des Materials³⁵⁵. Dementsprechend wird häufig an der Optimierung der Stabilität der Elektrolytkathodengrenzfläche durch Beschichtung mit Al_2O_3 , AlPO_4 , MgO , TiO_2 , AlF_3 und FePO_4 oder am Einsatz von Elektrolyten mit verbesserter Stabilität gearbeitet^{353, 356}. Die geschilderte Phasenumwandlung zum Spinell ist ein weiterer Degradationsmechanismus, der auch bei Zyklierung bis zu Entladeschlussspannungen von mehr als 3 V beobachtet wird³⁵⁷. Diese führt zur Umlagerung von Übergangsmetallatomen in die Li-Schichten³⁵³ und kann nach Zheng et al. durch Dotierung mit Fluorid eingedämmt werden³⁵⁵. Die Kennwerte zur Bewertung der Lebensdauer bescheinigen der Kathode eine mittlere bis hohe kalendarische und zyklische Lebensdauer in konventionellen organischen Lösungsmittel Elektrolyten.

Ähnliches gilt für die Kennwerte zur Bewertung der Sicherheit. Die Starttemperatur und die Enthalpie der Reaktion mit dem Elektrolyten betragen mehr als 200 °C beziehungsweise liegen knapp über 1.000 J/g³⁵⁷. Überladung führt nach dem derzeitigen Literaturstand nicht zu erhöhten Sicherheitsproblemen. Vielmehr wurden, wie in Abbildung 108-rechts ersichtlich, für das vollständig delithiierte Material (2 V, unterer Graph in Abbildung 108-rechts) höhere Enthalpien und geringere Starttemperaturen der Elektrolytzersetzung charakterisiert als für die vollständig geladene Kathode (4,7 V, oberer Graph in Abbildung 108-rechts)³⁵⁷. Die Starttemperatur liegt für die entladene Verbindung unterhalb von 100 °C. Die Ursache ist nicht klar. Dies führt dazu, dass das $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ mit den derzeitigen Elektrolyten für die betrachteten Anwendungen ausgeschlossen wird. Die Dekomposition des Reinmaterials spielt dabei wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle ($T_{\text{Dekomp}} = 214 \text{ °C}$)³⁵⁵. Eine Stabilisierung der Elektroden Elektrolytgrenzfläche ist daher der vordringliche Entwicklungsansatz für das Material.

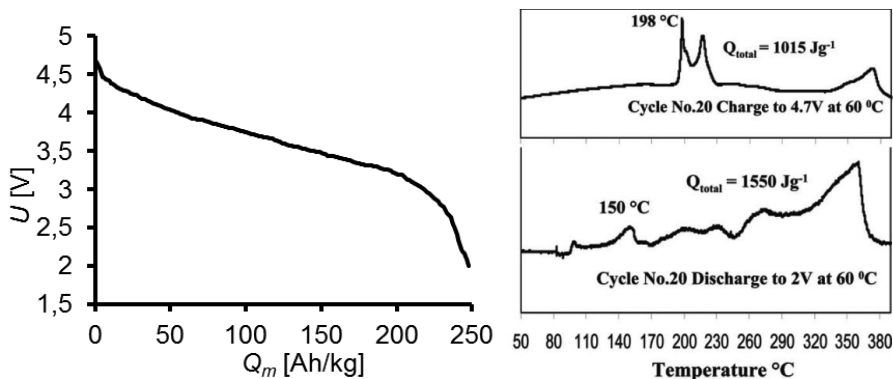
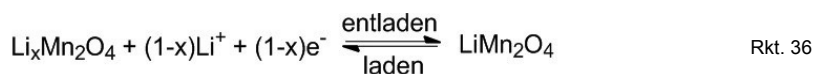


Abbildung 108: links: Entladungskennlinie einer $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ -Halbzelle mit einem Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M Elektrolyten bei C/2³⁵⁵. Rechts: Wärmeentwicklung der thermischen Zersetzung einer geladenen (4,7 V, oben) und einer entladenen (2 V, unten) $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ -Kompositkathode mit einem Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M basierten Elektrolyten³⁵⁷.

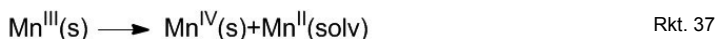
Die Kennwerte für die Bewertung der Kosten ($\$_{\text{kWh}} = 9,1 \text{ €/kWh}$) und Rohstoffvorräte weisen darauf hin, dass LiBs auf Basis von $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ im Vergleich zu den übrigen Co und Ni basierten Interkalationskathodenmaterialien kostengünstiger sind und sie sowohl hinsichtlich der Jahresproduktion als auch der Rohstoffreserven besser geeignet sind, um in stationären Applikationen eingesetzt zu werden.

5.1.8 Lithiummanganspinell (LiMn₂O₄)

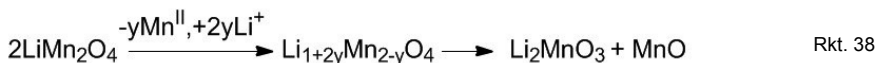
Im Gegensatz zu den Mn basierten Schichtverbindungen (LiMnO₂, Li₂MnO₃) weist der Manganspinell maximal ein halbes Lithiumäquivalent pro Übergangsmetallion auf. Die Folge ist, wie für andere Spinellverbindungen, eine geringere spezifische Kapazität von $Q_m^0(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 148 \text{ Ah/kg}$. Daraus folgt, dass Mangan im Spinell bei der in Rkt. 36 skizzierten Redoxreaktion zwischen den Oxidationsstufen Mn^{III} und Mn^{IV} zyklisiert wird, wobei die mittlere Oxidationsstufe minimal 3,5 beträgt und nicht wie für LiMnO₂ drei. Entsprechend der Kennlinie in Abbildung 103-links, liegen die Spannungsgrenzen des Spinells zwischen 3,5 und 4,2 V, sodass ein maximal nutzbarer Lithiierungsgrad von $x_{\text{Li-rev}} = 0,85$ beziehungsweise eine spezifische Kapazität von $Q_m = 110 \text{ Ah/kg}$ erhalten wird²²¹. Bei niedrigerem Lithiumgehalt kommt es zu Phasentransformationen und folglich zu irreversibler Degradation³³⁵. Dies kann mit einer erhöhten Jahn-Teller-Verzerrung für das d⁴-Mn^{III}-Kation erklärt werden, was zu einer Verzerrung der oktaedrischen Kristallsymmetrie zu einer tetraedrischen führt (siehe auch Kapitel 4.3.1)³⁵⁸.



Ein weiteres Degradationsphänomen, das bei niedrigen Ladungszuständen auftritt, ist die Mn-Auflösung im derzeitigen Elektrolyten. Wenn die mittlere Oxidationsstufe von Mn einen kritischen Wert unterschreitet (< 3,5), kommt es zu der in Rkt. 37 skizzierten Disproportionierungsreaktion unter der Bildung von Mn^{IV} und Mn^{II}. Letzteres ist löslich in konventionellen organischen Elektrolyten³⁵⁹. Die Löslichkeit ist abhängig vom Lithiumsalz und der Temperatur²⁰⁷. Dies führt zum irreversiblen Kapazitätsverlust der Kathode und zu einer verstärkten Degradation der Anode durch Manganabscheidung³⁶⁰.



Die Auflösung von Mn^{II} führt entsprechend Rkt. 38 zur Bildung einer lithiumreichen Li_{1+2y}Mn_{2-y}O₄-Phase an der Oberfläche der Spinellpartikel, die sich schließlich unter Bildung von löslichem MnO zu Li₂MnO₃ zersetzt³⁶⁰⁻³⁶¹. Dieser Prozess sorgt für eine Verstärkung der Kapazitätsabnahme durch Mn-Auflösung.



Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass die Reaktionsprodukte aus der Zersetzung von LiPF₆ zur Degradation des Spinells beitragen. Entsprechend Rkt. 39 kann durch die Oxidation des reinen Salzes labiles Mn^{III} gebildet werden³⁵⁹.



Weiterhin kann nach Rkt. 40 durch protische Verunreinigungen gebildetes HF mit dem Spinell unter der Bildung von Fluorid- und Oxidoberflächenschichten reagieren^{220(pp53-59)}. Da die Spannung der Elektrode zum Teil außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt, wurde außerdem die Bildung von Oberflächenschichten aus Degradationsprodukten des Elektrolyten beobachtet^{358, 362-363}.



Rkt. 40

Durch Einsatz von stabileren Lithiumsalzen wie Lithiumbisoxalatoborat, Dotierung mit Co oder Al³⁶⁴ beziehungsweise der Beschichtung des Aktivmaterials mit AlF oder MgO können die Degradationsprozesse mit dem Elektrolyten eingedämmt werden^{220(pp53-59)}. Um die strukturelle Stabilität des reinen Spinells zu erhöhen, wird im Allgemeinen die mittlere Oxidationsstufe von Mn im entladenen Zustand erhöht, indem mit niedervalenten Kationen (z.B. Li⁺, Mg²⁺, Zr²⁺) dotiert und so allgemein Li_{1,05}Mn_{0,05}Mn_{1,95}O₄ erhalten wird^{358, 365-366}. Ein weiterer Ansatz stellt der O-F-Austausch dar, der für eine erhöhte Stabilität der Spinellphase und damit zu einer verringerten Mn-Auflösung führt^{340, 367}.

5.1.8.1 Bewertung

Die Kennwerte für den Lithiummanganspinell sind in Abbildung 109 aufgestellt. Dementsprechend weist der Spinell mit Siliziumanoden die niedrigste gravimetrische ($E_{m-\text{LiB}} = 219 \text{ Wh/kg}$) und vor LiMnO₂ die zweitniedrigste volumetrische Energiedichte ($E_{V-\text{LiB}} = 293 \text{ Wh/l}$) der Kathodenverbindungen auf. Dies ist auf die reduzierte spezifische Kapazität des Materials zurückzuführen. Die Mindestreichweite für EVs von 100 km wird aufgrund der im Vergleich zu LiMnO₂ erhöhten Nennspannung trotzdem auch mit LiBs auf Basis von Graphit- und Lithiumtitanatanoden erreicht. Diesen Ergebnissen entsprechend werden kommerzielle LiBs auf Basis einer LiMn₂O₄-Kathode und einer Graphitanode im Nissan-Leaf mit einer Energiedichte auf Packebene von 140 Wh/kg eingesetzt³⁶⁸.

Die Kennwerte für die Bewertung der Leistungsdichte sprechen dafür, dass LiBs auf Basis von LiMn₂O₄ niedrigere Peakleistungswerte erreichen als mit anderen Interkalationskathoden. Im Gegensatz zu LiMnO₂ wird das Stabilitätsfenster des Elektrolyten deutlich überschritten ($\Delta U = -0,45 \text{ V}$), sodass die Bildung von Oberflächenschichten mit dem Elektrolyten gegen eine Reduktion der Partikelgröße spricht. Diese wäre notwendig, um den geringen Li-Diffusionskoeffizienten des Materials auszugleichen ($\bar{D}_{\text{Li}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Nennspannung spricht für hohe spezifische Leistungen. In der Folge wird LiMn₂O₄ für die Anwendung im HEV mit derzeitigen Elektrolyten keine hohen Potentiale zugeordnet.

Die Bewertungsfaktoren für die Reaktionsenthalpie und die Starttemperatur der Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmitttelelektrolyten sind entsprechend der Bewertung für LiMnO₂ verglichen zu anderen Kathodenmaterialien im oberen mittleren Bereich der Bewertungsskala anzusiedeln. Der Wert für T_{Onset} von mehr als 200 °C ($T_{\text{Onset}} = 212 \text{ °C}$) sorgt dafür, dass die Kathodenelektrolytreaktion mehr als 100 ° später einsetzt als die Anodenelektrolytreaktion. Die Reaktionsenthalpie ist deutlich geringer als für Ni-basierte Systeme. Dies spricht dafür, dass das thermische Durchgehen der Zellen durch ausreichende Kühlung weitgehend vermieden werden kann, was durch das Ausbleiben des thermischen Durchgehens bei Sicherheitstests an Li_{6,9}Ti₅O₁₂/Li_{0,2}Mn₂O₄-Zellen von Amine et al. bestätigt wird³⁴³. Ein weiteres Indiz für gute Sicherheitseigenschaften des Materials ist die hohe Temperatur von $T_{\text{Dekomp}} = 260 \text{ °C}$, bei der Sauerstoff aus der Verbindung frei gesetzt wird. Ein mögliches Unterschreiten des für den normalen Zellbetrieb vorgesehenen Lithiierungsgrad, kann für die Betrachtung der Sicherheit weitgehend vernachlässigt werden ($x_{\text{Li-rev}} = 0,85$). Dies beruht darauf, dass der Lithiierungsgrad nicht aufgrund der Dekomposition des Reinmaterials unter O₂-Freisetzung oder einer erhöhten Reaktivität mit dem Elektrolyten begrenzt ist, wie im Falle von LiCoO₂ und LiNiO₂, sondern dass der thermisch weitgehend neutrale Phasenwechsel zur tetragonalen Phase den maximal nutzbaren Lithiumgehalt definiert. Die Kennwerte für die Bewertung der Sicherheit des Materials geben daher keinen Anlass zum Ausschluss.

Anders verhält es sich für die Lebensdauer des Materials. Diese wird weitgehend durch die Phasenumwandlungen, den relativ hohen Volumeneffekt des Materials ($\Delta V = -7,3\%$), die Bildung von Oberflächenschichten durch die Dekomposition des Elektrolyten ($\Delta U = -0,45\text{ V}$) sowie die Auflösung von Mn^{II} im Elektrolyten bestimmt. Die Effekte sorgen im Allgemeinen für eine niedrige Lebensdauer von LiMn_2O_4 basierten Zellen, die in Folge dessen hauptsächlich im mobilen Bereich Anwendung finden. Der Ansatz der Nanodimensionierung der Partikel, um die Auswirkungen des Volumeneffekts zu minimieren ist aufgrund der hohen Nennspannung des Materials mit derzeitigen Elektrolyten nicht möglich. Das Batteriemanagement sollte die Überladung des Kathodenmaterials vermeiden, um Phasenumwandlung zu verhindern.

Die Kostenbewertung des Materials ist gegenüber den Co und Ni basierten Elektroden deutlich optimiert ($\$_{\text{kWh}} = 2,1\text{ \$/kWh}$). Im Falle der Rohstoffparameter sind die Mn-Reserven limitierend jedoch nicht als problematisch einzuschätzen.

Die Entwicklung von hochvoltstabilen Elektrolyten, die keine Mn^{II} -Auflösung aufweisen, ist vordringlich, um die Partikelgröße für den Ausgleich des erhöhten Volumeneffekts und den niedrigen Diffusionskoeffizienten anpassen zu können. Außerdem ist die Optimierung der strukturellen Stabilität des Materials gegenüber des Phasenwechsels und der Mn^{III} -Disproportionierung vordringlich.

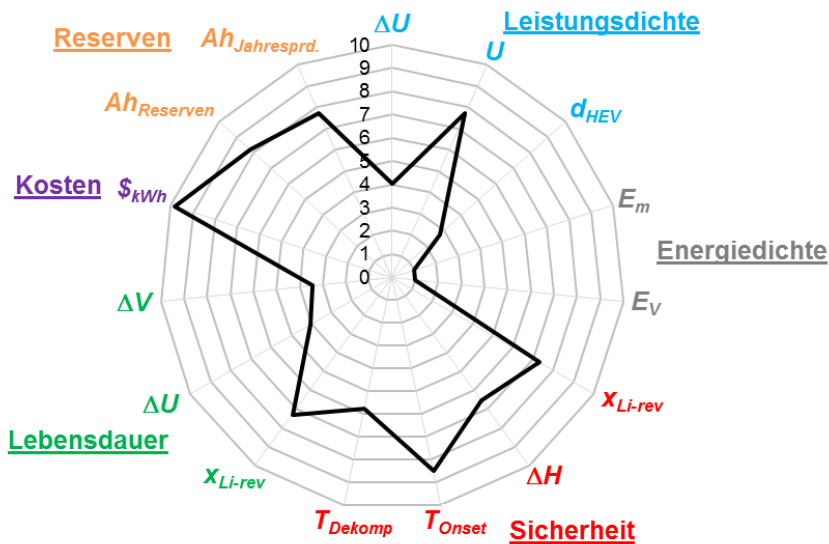
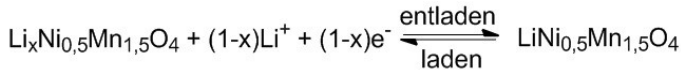


Abbildung 109: Bewertung vom Lithiummanganspinell (LiMn_2O_4).

5.1.9 Lithiumnickelmanganspinell ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LNMO)

Ein Ansatz die Lebensdauerprobleme des Manganspinells zu erhöhen, ist die Steigerung der Manganoxidationsstufe, um die Bildung von Mn^{III} zu vermeiden (siehe Kapitel 4.3.1). Die teilweise Substitution von Mn^{IV} durch verschiedene Metallionen führt zu neuen Spinellen mit dem allgemeinen Aufbau $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (M: Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)³⁶⁹. Unter diesen weist die Ni basierte Verbindung die geringsten Degradationen in Lithiumlaborzellen sowie die höchsten Stabilitäten als Reinmaterial auf^{214, 370}. Laut Rkt. 41 basiert die Interkalation von Li in $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ auf der reversiblen Umwandlung zwischen Ni^{II} und Ni^{IV} , während Mn^{IV} die Oxidationsstufe nicht verändert²³¹.



Rkt. 41

Abbildung 110 enthält die Kennwerte zur Bewertung des Lithiumnickelmanganspinells. Das Material wird zwischen 3,5 und 5 V bis zu einem Lithiierungsgrad von $x_{\text{Li-rev}} = 1$ zyklisiert und weist dementsprechend eine spezifische Kapazität von $Q_m = 146 \text{ Ah/kg}$ auf, die dem theoretischen Wert $Q_m^0 = 147 \text{ Ah/kg}$ entspricht³⁷¹. Die Nennspannung beträgt $U = 4,69 \text{ V}$ ³⁷¹, sodass relativ zu anderen Interkalationskathoden hohe gravimetrische ($E_{m-\text{LiB}} = 332 \text{ Wh/kg}$) und volumetrische ($E_{V-\text{LiB}} = 516 \text{ Wh/l}$) Energiedichten mit Siliziumanoden erreicht werden können.

Die Kennwerte zur Bewertung der Leistungsdichte sprechen dafür, dass im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien niedrige Peakleistungswerte in LiBs erreicht werden können. Das Stabilitätsfenster des Elektrolyten wird deutlich überschritten ($\Delta U = -1,09 \text{ V}$), sodass die Bildung von Oberflächenschichten mit dem Elektrolyten gegen eine Reduktion der Partikelgröße spricht. Diese wäre notwendig, um den geringen Li-Diffusionskoeffizienten des Materials auszugleichen ($\bar{D}_{\text{Li}} = 9,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). In der Folge wird $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ für die Anwendung im HEV und EV mit derzeitigen Elektrolyten keine hohen Potentiale zugeordnet. Die Nennspannung spricht dagegen für hohe spezifische Leistungen.

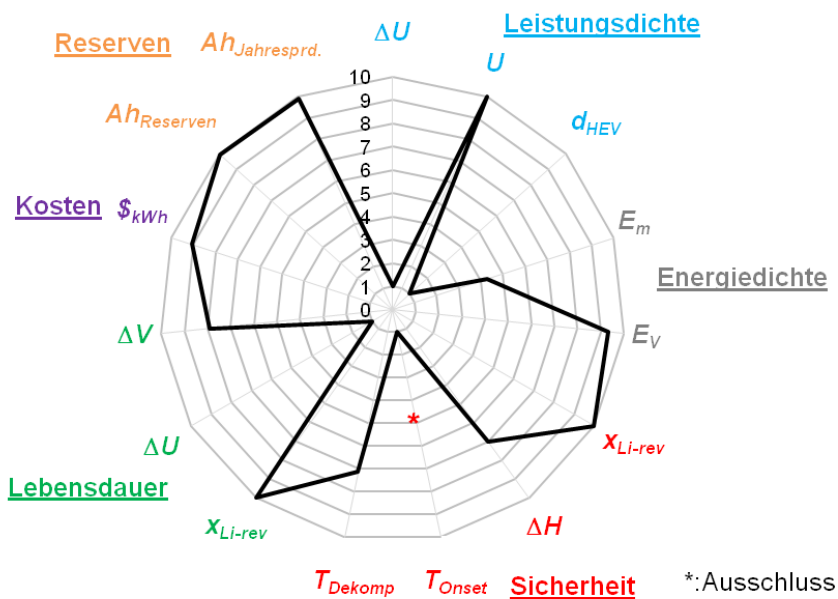


Abbildung 110: Bewertung des Lithiumnickelmanganspinells ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$).

Bezüglich der Sicherheitskennwerte ist die geringe Starttemperatur der Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmitttelektrolyten dafür ausschlaggebend, dass das Material für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen wird. Ein Wert für $T_{\text{Onset}} = 80 \text{ °C}$ ²⁷⁹ sorgt dafür, dass die kathodenseitige Elektrolytreaktion gleichzeitig mit der Anodenzersetzung erfolgt und so ein thermisches Durchgehen der Zelle nur schwer verhindert werden kann. Dementgegen weist das Material eine niedrige Reaktionsenthalpie ($\Delta H = 630 \text{ J/g}$)²⁷⁹ und eine hohe Dekompositionstemperatur auf ($T_{\text{Deomp}} = >300 \text{ °C}$)³⁷².

Die elektrochemische Stabilität gegenüber dem Elektrolyten begrenzt die Lebensdauer des Materials, sodass ihm für die betrachteten Applikationen auch hinsichtlich dieser Anforderung keine hohen Potentiale zugeordnet werden. Weitere Degradationsprozesse treten durch die Bildung von Mn^{III} bei Tiefentladung des Materials und den dadurch induzierten, irreversiblen Phasenwechsel auf. Der verglichen mit dem Manganspinell geringe Volumeneffekt ($\Delta V = -2,3\%$) sowie der hohe Lithiierungsgrad ($x_{Li,rev} = 1$) sprechen hingegen für eine hohe Lebensdauer.

Die Kosten- und Rohstoffbewertung des Materials fallen aufgrund des im Vergleich zum Manganspinell erhöhten Nickelanteils geringfügig schlechter aus ($BW(\$_{kWh}) = 9,1$ vs $9,8$). Im Gegensatz zu den übrigen Ni- und Co-haltigen Materialien sind die Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren deutlich erhöht.

Wie im Falle des Manganspinells ist die Entwicklung von hochvoltstabilen Elektrolyten vordringlich, um die Partikelgröße für den Ausgleich des niedrigen Diffusionskoeffizienten anpassen zu können. Dieser Ansatz könnte außerdem zu optimierten Sicherheitskennwerten und einer erhöhten Lebensdauer führen.

5.1.10 Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$)

Lithiumeisenphosphat wurde wie $LiCoO_2$ ursprünglich von Goodenough et al. als Kathodenmaterial für LiBs etabliert³⁷³. Die Ladung und Entladung erfolgt unter Oxidation und Reduktion von Fe^{II} und Fe^{III} , wie in Rkt. 42 skizziert. Dabei ist die vollständige Delithiierung ohne unerwünschte Phasenumwandlungen oder vermehrte Nebenreaktionen möglich, sodass eine theoretische spezifische Kapazität von $Q_m^0 = 170$ Ah/kg erreicht werden kann³⁷⁴.



Wie in Abbildung 111-links für die Ladung eines $LiFePO_4$ -Kathodenkomposits mit einem konventionellen organischen Lösungsmittielektrolyten verdeutlicht, verläuft die Kennlinie in einem breiten SoC-Bereich (3-97 %) sehr flach bei einer Nennspannung von $3,45$ V³⁷⁵. Dies liegt an dem Zweiphasengleichgewicht, welches während des gesamten Redoxprozesses vorliegt. Dies führt zu Problemen bezüglich der SoC-Bestimmung mittels Spannungsmessung¹⁹⁸. Im entladenen Zustand liegt $LiFePO_4$ in der Olivinstruktur vor ($MM'SiO_4$). Bei Ladung entsteht die zweite $FePO_4$ -Phase in der äußeren Schicht, da die Spinellphase (wie auch die Heterositphase) nur eine sehr geringe Stöchiometriebreite bezüglich Li besitzen. Diese ist isostrukturell zu Heterosit, $Fe_{0,65}Mn_{0,35}PO_4$. Bei abnehmender Lithiierung breitet sie sich in das Partikelinnere hin aus, es entstehen keine Mischkristalle³⁷⁶. Wie in Abbildung 111-rechts verdeutlicht, schließen FeO_6 -Oktaeder (blaue Polyeder) und PO_4 Tetraeder (gelbe Polyeder) die Lithiumkationen beziehungsweise die Li-Leerstellen in Kanälen entlang der b-Achse ein.

Der Li-Transport in der Olivinstruktur erfolgt lediglich eindimensional entlang der b-Achse, da die Kanäle nicht miteinander verbunden sind. Dies führt dazu, dass Verunreinigungen in den Kanälen den Transport blockieren und in der Folge die Lithiumdiffusivität stark herabsetzen³⁷⁷. Die Verunreinigungen können in Form von Fehlordnungen vorliegen. Die Darstellungsart beziehungsweise die Reinheit der Struktur ist dementsprechend extrem wichtig für die Eigenschaften³⁷⁸. Es kann auch zu einem Li-Fe-Austausch (anti-site-pair-Effekt), während der Zyklierung kommen. Modellierungen von Islam et al. haben einen irreversiblen Austausch von 1-2 % bei Raumtemperatur aufgedeckt³⁷⁹. Die Limitation der Transportrichtung ist gekoppelt mit niedrigen elektronischen ($\sigma_{e,20^\circ C} = 10^{-9}$ S/cm) und ionischen ($\sigma_{Li,20^\circ C} = 10^{-9}$ bis 10^{-11} S/cm) Leitfähigkeiten des Materials³⁵⁹. Es besteht dabei eine Debatte darüber, welche der beiden Kennwerte limitierend für den gekoppelten

Transport von Lithium ist ($\tilde{D}_{Li}(\text{LiFePO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)¹²¹. Dementsprechend wird mittels Beschichtung mit elektronischen Leitfähigkeitsvermittlern^{220, 380-381}, Nanodimensionierung¹²¹ und Dotierung³⁷⁴ beziehungsweise durch Beschichtung mit Li⁺-Leitern³⁵⁹, Dotierung³⁸² und Nanodimensionierung³⁵⁹ versucht, den gekoppelten Transport von Elektronen beziehungsweise Lithiumkationen zu beschleunigen. Diesen Bemühungen zum Trotz weist das Material vor Li₂S den geringsten Li-Diffusionskoeffizienten der Kathodenmaterialien auf.

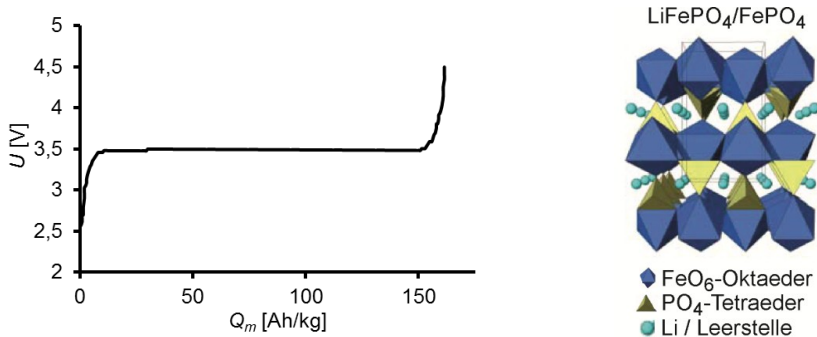


Abbildung 111: links: Entladungskurve einer LiFePO₄-Halbzelle mit Ethylencarbonat / Diethylcarbonat / LiPF₆: 1/1/1M als Elektrolyt bei einer Rate von C/10 im 10. Zyklus zwischen 2,5 und 4,5 V³⁸³. Rechts: Kristallstruktur von LiFePO₄-Olivin und FePO₄³⁷⁷.

Das tetraedrisch aufgebaute Polyanion (PO₄)³⁻ verfügt über starke kovalente P⁵⁺-O²⁻-Bindungen. In dem Molekül ist die negative Ladung über das Molekül hinweg delokalisiert und es ist daher weniger nukleophil als O²⁻ in einem vergleichbaren Metalloxid. Dies hat eine Stabilisierung des Materials im Vergleich zu den Oxiden (Schicht- und Spinellverbindungen) zur Folge, was dazu führt, dass selbst bei erhöhten Temperaturen kein O₂ aus der Struktur freigesetzt wird³⁸⁴ und dass die Kathodenelektrolytreaktion weniger ausgeprägt ist³⁸⁵. Es wurde jedoch unter anderem von Whittingham et al. berichtet, dass bei erhöhten Temperaturen thermisch induzierte Phasenübergänge stattfinden^{198, 384}.

Weiterhin erfolgt insbesondere bei erhöhten Temperaturen Fe^{II}-Auflösung unter Bildung einer amorphen Phase ($T > 55^\circ \text{C}$)³⁵⁹. Dabei befördern protische Verunreinigungen des Elektrolyten die Auflösungsrate. Ein darauf aufbauender Mechanismus schlägt einen H⁺-Fe^{II}-Austausch unter Bildung von LiH₂PO₄ vor. Außerdem wird die Bildung einer Oberflächenschicht aus LiF, Li_xPF_y, LiPO_yF_z und ähnlichen Spezies beobachtet³⁷⁸. Zweiseitiges Eisen wird bei Potentialen von 0,06 bis 0,1 V an der Anode zu Fe reduziert und bildet in der Folge einen Oberflächenfilm mit hohem Widerstand. Dementsprechend wurde der Kapazitätsverlust und die Widerstandszunahme mit Li₄Ti₅O₁₂-Anoden, aufgrund des hohen anodenseitigen Potentials, nicht beobachtet²¹⁷. Mit stabilen Lithiumsalzen wie LiBOB oder LiClO₄ ist die Fe-Auflösung entsprechend stark verringert^{217, 359}. Der Einsatz von H⁺-Fängern wie etwa Li₂CO₃ oder die Beschichtung der Kathoden mittels VC oder AlF₃ führt weiterhin zu einer Verminderung der Auflösung³⁵⁹. Hohe Temperaturen führen bei den derzeitigen Elektrolytsystemen zu hohen Degradationsraten. Ein weiteres Problem stellt der im Vergleich zu anderen Interkalationsmaterialien große Volumeneffekt dar ($\Delta V(\text{LiFePO}_4) = 6,8 \%$).

5.1.10.1 Bewertung

Die Kennwerte für Lithiumeisenphosphat sind in Abbildung 112 aufgestellt. Die Werte für die gravimetrische ($E_{m-LiB} = 258 \text{ Wh/kg}$) und volumetrische Energiedichten ($E_{V-LiB} = 370 \text{ Wh/l}$) mit Silizumanoden sind gegenüber den Mn-Schichtverbindungen und -Spinellverbindungen leicht erhöht, jedoch im unteren Drittel verglichen mit anderen Interkalationskathodenmaterialien. LiBs auf Basis von Li₄Ti₅O₁₂ und LiFePO₄ erfüllen die Mindestreichweite für EVs

von 100 km ($E_{m-LiB}(\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 84 \text{ Wh/kg}$; $E_{V-LiB}(\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 186 \text{ Wh/l}$). Die Energiedichte ist dementsprechend für Transportanwendungen ausreichend.

Wie an den Kennwerten für die Bewertung der Leistungsdichte deutlich wird, ist eine hohe Leistungsdichte aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten zwingend an die Reduktion des Partikelradius gebunden. Dieser Ansatz ist aufgrund des ausreichenden Stabilitätsfensters des Elektrolyten in derzeitigen Systemen möglich. Damit im Einklang weisen LiFePO_4 basierte kommerzielle LiBs die höchsten Leistungsdichten derzeitiger Zellen auf ($P_m(\text{A123-LiB}) = 2.538 \text{ W/kg}$)³⁸⁶. Die Nennspannung ist mit 3,49 V im mittleren Bereich der übrigen Kathodenmaterialien.

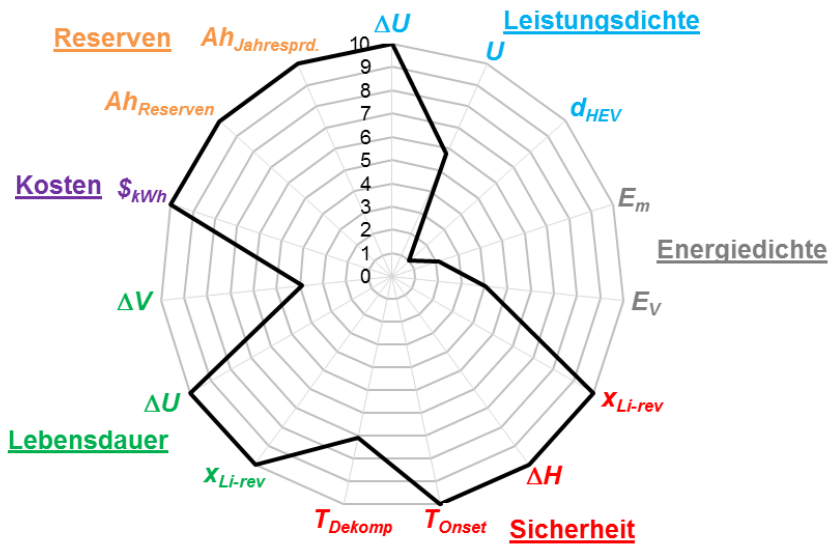


Abbildung 112: Bewertung von Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4).

Der zentrale Vorteil von LiFePO_4 sind die hohen Kennwerte für die Bewertung der Sicherheit. Aufgrund der hohen Stabilität des phosphatbasierten Systems wird kein O_2 bei thermischer Behandlung freigesetzt. Dies führt zu niedrigen Enthalpien und hohen Starttemperaturen der Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten ($T_{\text{Onset}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H = 147 \text{ J/g}$) sowie zu einer unterhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht detektierbaren Dekomposition des Reinmaterials. Weiterhin wirkt sich die Möglichkeit das Material ohne Probleme vollständig delithieren zu können ($x_{\text{Li-rev}} = 1$), vorteilhaft auf die Sicherheitsbewertung aus.

Derselbe Kennwert in Verbindung mit dem ausreichenden Stabilitätsfenster des Elektrolyten spricht für eine hohe zyklische und kalendarische Lebensdauer. Der relativ zu anderen Interkalationsmaterialien große Volumeneffekt führt, wie für die Leistungsdichte, zu der Notwendigkeit, die Partikelgröße zu reduzieren. Wahrscheinlich ist die hohe zyklische Lebensdauer des kommerziellen A123-Systems bei Zyklentiefen von 100 % auf diesen Ansatz zurückzuführen (7.000 Zyklen). Aus den Kenndaten der A123-Zelle wird jedoch nicht ersichtlich, ob die angesprochenen Probleme der Fe-Auflösung und Phasenumwandlung, die verstärkt bei erhöhten Temperaturen auftreten, gelöst werden konnten. Der Temperaturbereich der LiB ist für die Entladung auf einen im Verhältnis zu anderen Systemen kleinen Temperaturbereich von -10 bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt²³⁷. Dies könnte auf der angesprochenen Problematik beruhen.

Die Kostenbewertung des reinen Aktivmaterials ist lediglich durch die Li-Kosten dominiert ($BW(\$_{kWh}) = 10$). Es wird aber davon ausgegangen, dass die Gesamtkosten für das Material vergleichbar mit denen anderer Kathodenmaterialien sind, da aufgrund der geringen Partikelgröße und der Notwendigkeit einer Dotierung oder Beschichtung der Partikel die Verarbeitungskosten relativ hoch sind. Die Rohstoffparameter sind ebenfalls durch die Li-Reserven und die Li-Jahresproduktion begrenzt ($BW(Ah_{Reserven}) = BW(Ah_{Jahresprd.}) = 10$).

5.1.11 Diskussion

In Kapitel 5.1 wurden verschiedene Interkalationskathoden mittels des im Kapitel 4 hergeleiteten Modells auf Grundlage ihrer Kennwerte bewertet. Sie können in Schichtverbindungen, Spinelle und polyanionenhaltige Strukturen (Olivine) unterteilt werden. Die Kathode beeinflusst die Energiedichte, die Leistungsdichte, die Sicherheit, die Lebensdauer, die Kosten und die benötigten Reserven der Batterie. Es werden folgende Kennwerte erfasst (siehe auch Kapitel 4.7.1):

- für die Energiedichte wird gemäß Gl. 44 und Gl. 45 die gravimetrische E_{m-LiB} und die volumetrische Energiedichte E_{V-LiB} der Materialien in 18650 Zellen mit Siliziumanoden berücksichtigt (siehe Kapitel 4.1.1).
- Die Leistungsdichte wird, entsprechend der detaillierten Literaturanalyse in Kapitel 4.2.1, auf Grundlage des Partikeldurchmessers für einen Strompuls in einem Hybrid-elektrischen Fahrzeug d_{HEV} bewertet. Dieser kann aus dem Lithiumdiffusionskoeffizienten des lithiierten Materials bei Raumtemperatur nach Gl. 48 berechnet werden. Daneben werden die reale Nennspannung des Materials U sowie die Differenz zwischen Nennspannung und der anodischen Zersetzungsspannung eines Standardelektrolyten durch den Kennwert ΔU erfasst.
- Die Sicherheit wird gemäß des in Kapitel 4.4 hergeleiteten Sicherheitsschemas auf Grundlage der Starttemperatur T_{Onset} und der Enthalpie ΔH der thermischen Reaktion des Kathodenmaterials mit einem Standardelektrolyten bewertet. Zusätzlich wird die Stabilität des reinen Materials erfasst; diese kann anhand der Dekompositionstemperatur T_{Dekomp} sowie des maximal nutzbaren Lithierungsgrades x_{Li-rev} abgeleitet werden.
- Die Lebensdauer wird gemäß Kapitel 4.3 anhand des Volumeneffekts ΔV in Gl. 69, des maximal nutzbaren Lithierungsgrades x_{Li-rev} sowie der Differenz ΔU der anodischen Zersetzungsspannung eines Standardelektrolyten und der realen Nennspannung des Elektrodenmaterials bewertet.
- Die Kosten werden gemäß Kapitel 4.5 anhand der spezifischen Materialkosten $\$_{kWh}$ in Gl. 70 der jeweilig enthaltenen redoxaktiven Spezies in einer Zelle mit einer Si-Anode bewertet.
- Die Rohstoffbewertung (Kapitel 4.6) erfolgt auf Grundlage der Kennwerte für die zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven $Ah_{Reserven}$ in Gl. 72 und aus der jährlichen Förderung $Ah_{Jahresprod.}$ in Gl. 73.

Aus den erfassten Kennwerten werden gemäß Gl. 40 in Kapitel 2.6.2 Bewertungsfaktoren $BW(x)$ anhand der linearen Skalierung zwischen den Kennwerten der schlechtesten für einen Faktor von $BW(x) = 1$ und der besten Komponente für einen Faktor von $BW(x) = 10$ berechnet. Tabelle 29 stellt die bewerteten Materialien mit ihren jeweiligen, vorteilhaftesten Bewertungsfaktoren auf. Zudem sind zusätzliche Materialeigenschaften aufgelistet, die nicht durch die Kennwerte erfasst werden.

Die Stärken von $LiCoO_2$ bestehen in dem hohen Lithiumdiffusionskoeffizienten des Materials, der den Einsatz vergleichsweise großer Partikel zulässt ($BW(d_{HEV}) = 10$). Die Stampfdichte von resultierenden Elektroden führt zu der im Vergleich zu den anderen Materialien höchsten volumetrischen Energiedichte. Aufgrund des verhältnismäßig geringen Volumeneffekts sollte $LiCoO_2$ im Vergleich zu anderen Kathoden nur unwesentlich durch mechanische Effekte degradieren. Vor diesem Hintergrund muss jedoch die ungleichförmige Kristallexpansion, die O_2 -Bildung bei Überladung sowie die auftretende Elektrolytoxidation beachtet werden. Die Faktoren führen wahrscheinlich zu der relativ geringen zyklischen Lebensdauer der kommerziellen Kokam-Zelle von 500 Zyklen (siehe Tabelle 55).

Die Ni-basierte Schichtverbindung $LiNiO_2$ weist ebenfalls einen vergleichsweise hohen Li-Diffusionskoeffizienten auf. Der Volumeneffekt von $LiNiO_2$ ist gegenüber dem von $LiCoO_2$

verringert, sodass das Material mechanisch nicht so stark degradiert. Zudem wird der Elektrolyt aufgrund der reduzierten Nennspannung nicht in dem Maße oxidiert, wie für LiCoO_2 . Beide Effekte sprechen für eine gegenüber LiCoO_2 erhöhten Lebensdauer. Negativ wirkt sich die Umlagerung von Ni^{II} -Ionen in die Li-Schichten aus, die für LiCoO_2 nicht auftritt. Außerdem zersetzt sich die Verbindung bei Überladung unter O_2 -Bildung.

Tabelle 29: Aufstellung der bewerteten Elektrodenmaterialien mit den jeweiligen vorteilhaften Bewertungsfaktoren und zusätzlichen Eigenschaften, die nicht in Form von Kennwerten erfasst werden

Material	Vorteil ^a	Besonderheit ^b
LiCoO_2	$\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 10$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 10$; $\text{BW}(\Delta V) = 8,3$	O_2 -Freisetzung, ungleichförmige Kristallexpansion, Elektrolytoxidation
LiNiO_2	$\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 4,9$; $\text{BW}(\Delta V) = 8,6$; $\text{BW}(\Delta U) = 9,6$,	O_2 -Freisetzung, Ni- Umlagerung in Li^+ -Schichten
LiMnO_2	$\text{BW}(x_{\text{Li-rev}}) = 10^{\text{c}}$; $\text{BW}(\Delta U) = 10$; $\text{BW}(T_{\text{Dekomp}}) = 10$; $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 9,8$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 9,6$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 9,5$	Mn-Umlagerung in Li- Schichten, LiMn_2O_4 - Phasenwechsel, O_2 - Freisetzung, Gitterverzerrung durch Mn^{III} -Bildung,
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA)	$\text{BW}(E_{\text{m-LiB}}) = 3,8$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 6,9$	Ni-Umlagerung in Li^+ - Schichten, Elektrolytoxidation, Strukturwechsel
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC)	$\text{BW}(E_{\text{m-LiB}}) = 3,7$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 7,1$; $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = 8,7$; $\text{BW}(\Delta H) = 7,2$	Mn^{III} induziert Spinell-Bildung, Elektrolytoxidation
$\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (Komposit)	$\text{BW}(E_{\text{m-LiB}}) = 5,8$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 9,3$; $\text{BW}(x_{\text{Li-rev}}) = 10$; $\text{BW}(\Delta V) = 9,8$	Mn-Auflösung, Elektrolytoxidation, Spinellumwandlung, entladenes Material ist instabiler als geladenes
LiMn_2O_4	$\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 9,8$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 8,2$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 7,7$	Mn-Auflösung, Phasenwechsel, Elektrolytoxidation
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO)	$\text{BW}(E_{\text{m-LiB}}) = 4,3$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 9,3$; $\text{BW}(x_{\text{Li-rev}}) = 10$; $\text{BW}(U) = 10$; $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 9,1$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 9,9$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 9,9$	Mn- und Ni-Auflösung, starke Elektrolytoxidation
LiFePO_4	$\text{BW}(x_{\text{Li-rev}}) = 10$; $\text{BW}(\Delta U) = 10$; $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = 10$; $\text{BW}(\Delta H) = 10$; $\text{BW}(T_{\text{Dekomp.}}) = 7,1$; $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$	Eindimensionaler Li-Transport, Fe-Auflösung bei hohen Temperaturen

[a]: Aspekte und Bewertungsfaktoren $\text{BW}(x)$, die für den Einsatz des Materials in den betrachteten Anwendungen sprechen. [b]: Aspekte, die nicht durch Bewertungsfaktoren erfasst werden. [c]: Ausschlaggebend für die Bewertung der Sicherheit.

Die Mn-basierte Schichtverbindung LiMnO_2 weist maximale Rohstoff- und Kostenbewertungsfaktoren auf. Zudem führen die höhere Dekompositionstemperatur und die Stabilität der reinen Verbindung gegenüber thermischer Zersetzung zu optimierten Sicherheitseigenschaften im Vergleich zu LiNiO_2 und LiCoO_2 . Die vergleichsweise geringe Nennspannung ermöglicht es, vergleichsweise hohe Leistungsdichten durch den Einsatz kleiner Aktivmaterialpartikel zu erreichen. Zudem wird die Lebensdauer nicht durch die Oxidation des Elektrolyten beschränkt. In diesem Zusammenhang müssen jedoch die Umlagerung von Mn-Ionen in die Li-Schichten, der Phasenwechsel zum LiMn_2O_4 -Spinell und die Gitterverzerrung durch Mn^{III} -Bildung beachtet werden. Diese Effekte limitieren die Lebensdauer von LiMnO_2 .

Lithiumnickeloxid wird durch Substitution von Ni-äquivalenten durch Co und Al in $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) stabilisiert. Ni-Ionen lagern sich folglich nicht in dem Ausmaß auf Li-Schichten um, wie in LiNiO_2 . Die Verbindung ist zudem stabiler gegenüber der Freisetzung von O_2 . Die erhöhte Nennspannung führt zu optimierten Energiedichten; dies stellt Triebkräfte für den Einsatz in EVs dar. Zugleich sorgt sie für eine erhöhte Oxidation des Elektrolyten. Zusammen mit dem Strukturwechsel zu anderen Phasen und der Ni-Umlagerung in das Li-Untergitter ist dieser Effekt limitierend für die Lebensdauer, sodass Zyklenzahlen von bis zu 1000 Zyklen in kommerziellen Zellen erreicht werden (siehe Tabelle 55).

Die Schichtverbindung $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) weist im Vergleich zu LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2 ebenfalls höhere gravimetrische Energiedichten auf. Zudem ist die thermische Stabilität gegenüber dem Elektrolyten deutlich erhöht. Dahingegen limitieren die elektrochemische Oxidation des Elektrolyten und die Mn^{III} -induzierte Bildung einer Spinellphase die Lebensdauer des Materials.

NCA und NMC weisen aufgrund des gegenüber LiCoO_2 verringerten Co-Anteils höhere Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren auf. Aufgrund der relativ zu anderen Kathodenmaterialien hohen Li-Diffusionskoeffizienten der Schichtverbindungen sowie den hohen volumetrischen Energiedichten, werden die Materialien in der Regel in EV- und HEV-Batterien eingesetzt.

Die Kompositverbindung $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (Komposit) weist ebenfalls eine Schichtstruktur auf. Durch die vergleichsweise hohe spezifische Kapazität kann die gravimetrische und volumetrische Energiedichte gegenüber den übrigen Schichtverbindungen deutlich gesteigert werden. Der geringe Volumeneffekt und die Stabilität des delithiierten Materials gegenüber O_2 -Freisetzung sprechen zudem für eine optimierte Lebensdauer. Diese wird jedoch zusätzlich dadurch limitiert, dass sich Manganäquivalente im Elektrolyten lösen, die Verbindung bei Zyklisierung irreversibel eine Spinellphase bildet und der Elektrolyt bei der vergleichsweise hohen Nennspannung der Kathode oxidiert wird. Ein zusätzlicher Effekt, der nicht durch die Kennwerte erfasst wird, ist die Destabilisierung des Materials gegenüber dem thermischen Abbau des Elektrolyten bei Entladung.

Der Mn-basierte Spinell LiMn_2O_4 bietet maximale Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren. Die Lebensdauer wird neben dem hohen Volumeneffekt des Materials durch die Auflösung von Mn-äquivalenten im Elektrolyten, irreversiblen Phasenwechsel und die Oxidation des Elektrolyten limitiert.

In dem Spinell $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) führt die teilweise Substitution von Mn durch Ni dazu, dass die gravimetrische und volumetrische Energiedichte aufgrund der erhöhten Nennspannung signifikant gesteigert wird. Damit verbunden sind maximale Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren. Die hohe Nennspannung führt auch zu hohen potentiellen Leistungsdichten, hat jedoch zur Folge, dass der Elektrolyt stark oxidiert wird. Daneben wirken sich die Auflösung von Ni- und Mn-äquivalenten negativ auf die Lebensdauer aus. Das Material kann vollständig delithiiert werden, ohne dass O_2 freigesetzt wird.

Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 basiert auf einer polyanionenhaltigen Struktur. Es bietet maximale Sicherheitsbewertungsfaktoren, da das Material eine vergleichsweise hohe Dekompositionstemperatur, eine hohe Starttemperatur und geringe Enthalpie der thermischen Reaktion mit dem Elektrolyten und einen maximal nutzbaren Lithiierungsgrad von eins aufweist. Letzterer sorgt zusammen mit der Stabilität des Elektrolyten bei der Nennspannung der Elektrode dafür, dass das Material trotz des vergleichsweise hohen Volumeneffekts eine hohe Lebensdauerbewertung aufweist. Damit im Einklang werden durch den Einsatz nanoskalierter Partikel bis zu 7000 Zyklen in kommerziellen Zellen erreicht (siehe Tabelle 55). Li kann in LiFePO_4 lediglich entlang eindimensionaler Kanäle diffundieren, sodass während der Synthese oder der Zyklierung eingebrachte Verunreinigungen der Kanäle den Widerstand signifikant erhöhen. Zusätzlich löst sich Fe bei hohen Temperaturen merklich im Elektrolyten auf.

5.1.11.1 Ausschluss

Für die betrachteten Materialien konnten Gründe identifiziert werden, die sie für die Anwendung in Batterien in den betrachteten Applikationen (EV, HEV, stationäre Applikation (Stat)) ausschließen. Diese sind in Tabelle 30 aufgestellt. Eine Vielzahl der Schichtverbindungen (LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC)) weist einen maximal nutzbaren Lithiierungsgrad ($x_{\text{Li-rev}}$) auf, der signifikant von eins abweicht. Für LiNiO_2 kommt eine hohe Reaktionsenthalpie der thermischen Oxidation des Elektrolyten (ΔH) hinzu. Für die Materialien resultiert die Beschränkung von $x_{\text{Li-rev}}$ aus der O_2 -Freisetzung sowie der verstärkten Reaktivität mit dem Elektrolyten. Dies führt zu einem Ausschluss für alle betrachteten Applikationen aufgrund der eingeschränkten Sicherheit von resultierenden Batterien. Aus demselben Grund werden die Schichtverbindung $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (Komposit) und der Hochvoltspinell $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) ausgeschlossen. Für diese ist allerdings nicht die Zersetzung der Reinmaterialien ausschlaggebend, sondern die geringe Starttemperatur der thermischen Elektrolytoxidation (T_{Onset}).

Tabelle 30: Aufstellung der Ausschlussgründe und potentieller Lösungsansätze der bewerteten Kathodenmaterialien

Material	Ausschluss	Applikation	Lösungsansatz
LiCoO_2	<ul style="list-style-type: none"> $x_{\text{Li-rev}} < 1$ $\text{Ah}_{\text{Reserven}}, \text{Ah}_{\text{Jahresprd.}}$ $\\$_{\text{kWh}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> alle Stat Stat, EV 	<ul style="list-style-type: none"> Ersatz von Co^{IV} Ersatz von Co Ersatz von Co
LiNiO_2	<ul style="list-style-type: none"> $x_{\text{Li-rev}} < 1$ ΔH $\\$_{\text{kWh}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> alle alle Stat, EV 	<ul style="list-style-type: none"> Ersatz von Ni^{IV} Ersatz von Ni^{IV} Ersatz von Ni
NCA	<ul style="list-style-type: none"> $x_{\text{Li-rev}} < 1$ $\text{Ah}_{\text{Reserven}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> alle Stat 	<ul style="list-style-type: none"> Ersatz von $\text{Co}^{\text{IV}}, \text{Ni}^{\text{IV}}$ Ersatz von Co
NMC	<ul style="list-style-type: none"> $x_{\text{Li-rev}} < 1$ $\text{Ah}_{\text{Reserven}}$ $\\$_{\text{kWh}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> alle Stat Stat, EV 	<ul style="list-style-type: none"> Ersatz von $\text{Co}^{\text{IV}}, \text{Ni}^{\text{IV}}$ Ersatz von Co Ersatz von Co, Ni
Komposit	<ul style="list-style-type: none"> $T_{\text{Onset}}(\text{entladen})$ 	<ul style="list-style-type: none"> alle 	<ul style="list-style-type: none"> stabiler Elektrolyt, Additiv, ...
LNMO	<ul style="list-style-type: none"> T_{Onset} 	<ul style="list-style-type: none"> alle 	<ul style="list-style-type: none"> stabiler Elektrolyt, Additiv, ...

Zusätzlich zum Sicherheitsaspekt führen die relativ hohen kathodenspezifischen Investitionskosten ($\$/kWh$) von $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, und NMC aufgrund der hohen Co- beziehungsweise Ni-Anteile zu einem Ausschluss für die Applikation in EVs und stationären Anwendungen. Batterien auf Basis der Materialien können Investitionskosten von weniger als 100 €/kWh demnach nicht erreichen. Der Co-Anteil in $LiCoO_2$, NCA und NMC führt darüber hinaus zu relativ geringen Rohstoffbewertungsfaktoren ($Ah_{Reserven}$, $Ah_{Jahresprd.}$), die eine Verwendung in großskalierten, stationären Applikationen ausschließen.

Es existieren Lösungsansätze die Ausschlusskriterien zu beseitigen. Im Falle von $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, NCA und NMC ist dies lediglich durch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Materialien möglich. Die Rohmaterialpreise und die Ressourcenbewertungsfaktoren können nur durch eine Substitution der aktiven Redoxzentren Co beziehungsweise Ni verbessert werden. Der beschränkte Lithiierungsgrad resultiert aus dem hohen Oxidationspotential von Co^{IV} beziehungsweise Ni^{IV} . Für den Komposit und $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ist hingegen nicht die Stabilität der reinen Materialien für den Ausschluss entscheidend, sondern Degradationerscheinungen mit dem Elektrolyten. Durch die Verbesserung dessen thermischer und elektrochemischer Stabilität oder durch vergleichbare Ansätze (Additive, Schutzschichten) kann demgemäß die Ursache des Ausschlusses gelöst werden. Daher werden diese wie $LiCoO_2$ (als Standard) in die folgende Bewertung mit aufgenommen. Entsprechend wird in Kapitel 6.2 ein thermisch und elektrochemisch stabiles Elektrolytsystem auf Basis einer neuen ionischen Flüssigkeit entwickelt.

5.1.11.2 Quantitative Bewertung

Abbildung 113 veranschaulicht die kennwertgestützte Bewertung der identifizierten Interkalationskathoden. Die Schichtverbindungen $LiCoO_2$ (schwarze Linie) und Komposit (grüne Linie) weisen dabei neben dem Hochvoltspinell (LNMO, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, blaue Linie) die höchsten volumetrischen Energiedichten (E_v) auf. Es können Reichweiten von bis zu 350 km ($LiCoO_2$) im EV-Modell von LiBs mit Si-Anoden generiert werden. Bezüglich der gravimetrischen Energiedichte (E_m) erreicht der Komposit (500 km) vor LNMO ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, 430 km) mit Abstand die höchsten Werte. $LiMn_2O_4$ (violette Linie) und $LiMnO_2$ (orange Linie) haben die geringsten Energiedichtebewertungsfaktoren, erreichen jedoch Reichweiten oberhalb von 100 km.

Lithiumeisenphosphat (rote Linie) ist das Material, dem die besten Sicherheitseigenschaften zugeordnet werden. Es verknüpft hohe Dekompositionstemperaturen der reinen, delithiierten Verbindung (T_{Dekomp}), mit hohen Starttemperaturen (T_{Onset}) und geringen Enthalpien (ΔH) der thermischen Oxidation des konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten. Zudem ist der maximal nutzbare Lithiierungsgrad während der Zyklisierung (x_{Li-rev}) nicht beschränkt. Neben $LiFePO_4$ können der Komposit und LNMO ebenfalls vollständig delithiiert werden. $LiCoO_2$ weist mit Abstand den geringsten Wert für x_{Li-rev} auf (Ausschluss, siehe Tabelle 30). Während der Komposit den höchsten Wert von ΔH und die geringste Dekompositionstemperatur der betrachteten Materialien zeigt, liegt die Starttemperatur der delithiierten Verbindung im mittleren Bereich der betrachteten Kathoden. Für die lithiierte, entladene Verbindung (grüne punktierte Linie) ist der Wert für T_{Onset} wie für den Hochvoltspinell (LNMO) allerdings minimal (Ausschluss, siehe Tabelle 30).

Der Wert x_{Li-rev} für $LiMnO_2$ und $LiMn_2O_4$ ist aufgrund von Degradationseffekten (Mn^{II} -Auflösung, Phasenwechsel) und nicht wegen der O_2 -Freisetzung beschränkt. Somit muss er lediglich für die Lebensdauerbewertung berücksichtigt und kann im Rahmen der Sicherheitsbetrachtung vernachlässigt werden. Während $LiFePO_4$ für die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gegenüber dem Redoxpotential der Kathode (ΔU) und x_{Li-rev} auch im Rahmen der Lebensdauerbewertung am besten abschneidet, führt der Volumeneffekt bei der Zyklisierung (ΔV) zu geringen Volumenbewertungsfaktoren. Wie für $LiMnO_2$ kann jedoch der Ansatz der Nanodimensionierung der Partikel gewählt werden, da eine zusätzliche

Degradation des Elektrolyten für beide nicht auftritt. Dies ist für LiMn_2O_4 , welches den höchsten Volumeneffekt der betrachteten Materialien aufweist, aufgrund des höheren Elektrodenpotentials und damit verbundenen, erhöhten ΔU mit konventionellen Elektrolyten nicht möglich. Daher wird LiMnO_2 eine höhere Lebensdauer zugeordnet als LiMn_2O_4 . Der Hochvoltspinell (LNMO) hat den geringsten Wert für $\text{BW}(\Delta U)$, zeigt jedoch auch einen im Vergleich zu LiMn_2O_4 niedrigeren Volumeneffekt. Der Komposit weist die höchsten mittleren Bewertungsfaktoren für die Lebensdauer auf.

Lithiumcobaltoxid werden die höchsten Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte zugeordnet. Die Partikeldurchmesser für einen Peakentladepuls im HEV (d_{HEV}) ist aufgrund des hohen Lithiumdiffusionskoeffizienten mit Abstand am höchsten, sodass die Überschreitung des Stabilitätsfensters des Elektrolyten (ΔU) aufgrund der geringen notwendigen Kontaktfläche zur Elektrode nicht ins Gewicht fällt. Das Gegenteil ist der Fall für LiFePO_4 . Der geringe Bewertungsfaktor für den Partikelradius kann aufgrund des niedrigeren Elektrodenpotentials ausgeglichen werden. Im Gegensatz dazu kann der Partikelradius für LNMO nicht ohne eine verstärkte Degradation des Elektrolyten reduziert werden, sodass dem Material, trotz des hohen Bewertungsfaktors für die Zellspannung (U), die geringsten Leistungsdichten der betrachteten Materialien zugeordnet werden.

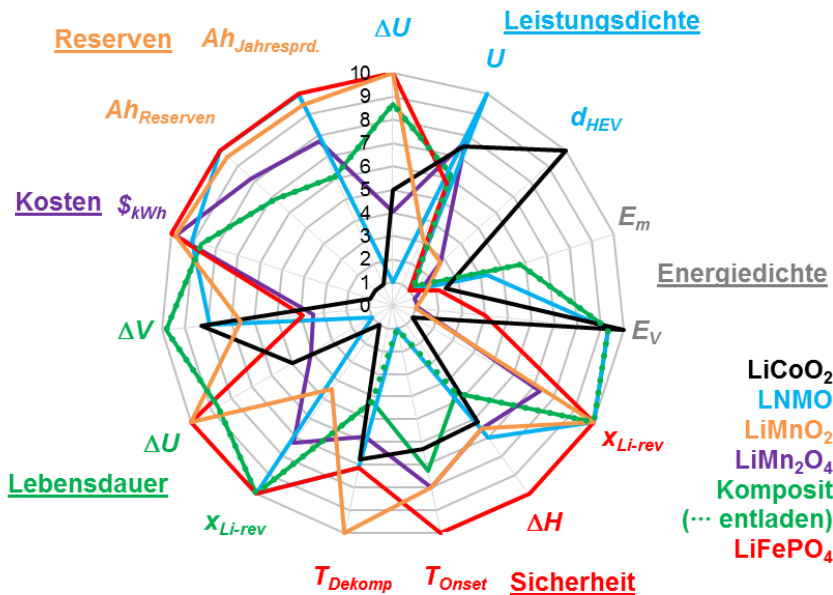


Abbildung 113: Quantitative Bewertung ausgewählter Interkalationskathoden.

Im Unterschied zu der Leistungsdichtebewertung zeigt LiCoO_2 die höchsten spezifischen Materialkosten ($\$_{\text{kWh}}$) sowie die geringsten Rohstoffreserven (Ah_{Reserven}) und jährliche Förderung ($Ah_{\text{Jahresprd.}}$). Diese Faktoren sind für die anderen Materialien durch die niedrigeren Co- und Ni-Anteile deutlich optimiert, sodass eine signifikante Reduzierung des Preises und eine mögliche Hochskalierbarkeit der übrigen betrachteten Zellchemien abgeleitet werden. Der Komposit weist aufgrund des Ni- und Co-Anteils in $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ die geringsten Rohstoff- und Kostenbewertungsfaktoren der übrigen Materialien auf. Es können jedoch Kosten auf Zellebene von 100 €/kWh unterschritten werden.

5.1.11.3 Qualitative Bewertung

Auf Grundlage der quantitativen Bewertung resultiert die qualitative Analyse der Interkalationskathoden, deren Ergebnis in Abbildung 114 skizziert ist. Demnach weist LiFePO_4 (rote Linie) aufgrund der hohen abgeleiteten Leistungsdichte, in Kombination mit hohen Sicherheits- und Lebensdauerbewertungen das höchste Potential für die Applikation in HEVs auf. Im Zusammenhang mit der hohen Rohstoff- und Kostenbewertung des eisenbasierten Olivins ist dessen Einsatz in stationären Anwendungen ebenfalls vorteilhaft. Der Komposit $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (grüne Linie) ist das Kathodenmaterial mit der höchsten Energiedichte unter den Interkalationskathoden. Bei einer Optimierung der Sicherheitsbewertung durch die Stabilisierung der Kathodenelektrolytgrenzfläche ist vor dem Hintergrund der hohen Lebensdauer- sowie der ausreichenden Leistungs- und Kostenbewertung des Materials die Anwendung in EVs vorteilhaft. Eine Erhöhung der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten führt ebenfalls für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO, blaue Linie) zu interessanten Eigenschaften für EV-Batterien. Da die spezifischen Kosten gegenüber dem Komposit reduziert sind, kann die geringere Energiedichte kompensiert werden.

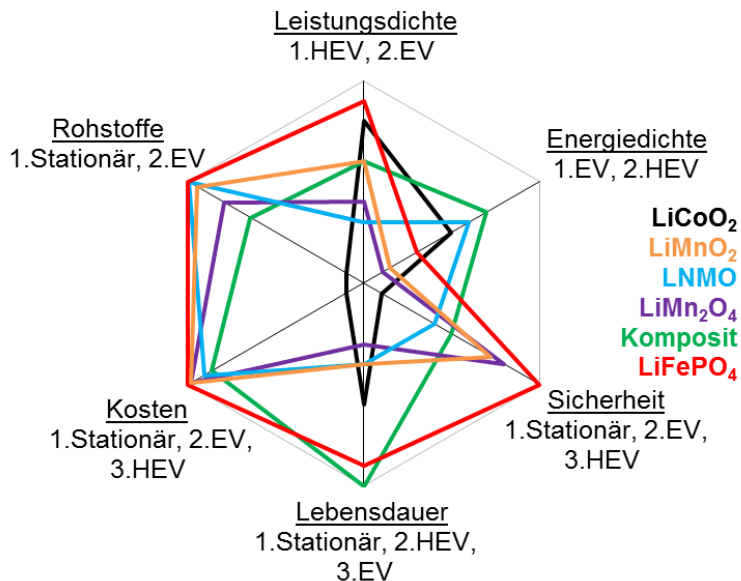


Abbildung 114: Qualitative Bewertung ausgewählter Interkalationskathoden.

5.2 Interkalationsanoden

Der elektrochemische Potentialbereich von Interkalationsanoden wird auf der einen Seite durch das Potential von metallischem Lithium bei -3,05 V vs H^+/H_2 und auf der anderen Seite durch das Potential der eingesetzten Kathodenverbindung (z.B. -0,91 V vs H^+/H_2 für Li_2S) begrenzt. In der Regel wird in der Literatur eine obere Grenze für das Nennpotential für Anoden von -1,3 V vs H^+/H_2 (1,75 V vs Li^+/Li) für Lithiumtitanoxidanoden angegeben. Interkalationsanoden können in kohlenstoff- und metalloxidbasierte Verbindungen unterteilt werden.

5.2.1 Kohlenstoffbasierte Anoden

Es existieren verschiedene Arten von kohlenstoffbasierten Anoden. Alkalimetalle werden durch sukzessive Besetzung der Graphitschichten interkaliert, wobei abhängig vom Wert x in Li_xC_6 die mittlere Oxidationsstufe des Graphits variiert. Die Interkalation von Li in Graphit kann entsprechend Rkt. 43 formuliert werden. Der maximale Lithiierungsgrad beträgt nach Sangster et al. $x_{\text{Li-}rev} = 2^{387}$. Für kohlenstoffbasierte Nanoröhren wurden theoretische Werte von $x_{\text{Li-}rev} = 3$ publiziert³⁸⁸. In derzeitigen LiBs wird Graphit maximal bis Li_1C_6 zyklisiert.



Alle für die Interkalation von Lithium aktiven Kohlenstoffmaterialien weisen kristallinen Graphit auf, zwischen dessen Ebenen Lithiumionen reversibel eingebaut werden. Bei der vollständigen Besetzung einer Li-Schicht werden die Ionen gemäß Abbildung 115-a mit einem Abstand zwischen den Lithiumatomen von 0,43 nm eingebaut^{117(pp280-282)}. Der Lithiumdiffusionsprozess basiert weitgehend auf dem gekoppelten Transport von Li^+ und e^- parallel zu den Graphenschichten³⁸⁹. Dies beruht darauf, dass Graphit ein metallischer Leiter mit hohen elektronischen Leitfähigkeiten parallel zum delokalisierten, mesomeriestabilisierten π -System ist ($\sigma_e = 10^4$ S/cm, Abbildung 115-b). Er weist relativ niedrige elektronische Leitfähigkeiten senkrecht zu den Graphenschichten auf ($\sigma_e = 1$ S/cm). Daraus folgt, dass Li lediglich an prismatischen Oberflächen und an Defekten der basalen Flächen interkalieren kann.

Ein idealer, hexagonaler Graphit mit der Schichtfolge ABAB wechselt bei vollständiger Lithiuminterkalation zu einer rhomboedrischen AAAA Schichtfolge (siehe Abbildung 115-c). Die in Abbildung 115-c als schwarze Kugeln gekennzeichneten Li-Ionen befinden sich dabei nicht in jeder Lithiumschicht, sondern weisen abhängig vom Lithiierungsgrad n leere Schichten zwischen den Lithiumschichten auf. Der Wert von n nimmt bei zunehmendem Lithiierungsgrad ab. Der Schichtabstand d steigt bei zunehmender Lithiierung an^{117(pp280-282)}. Entsprechend weist Graphit einen positiven Volumeneffekt von etwa $\Delta V = 10\%$ auf. Wie in Abbildung 115-d für die Ladung einer MAG-10 Graphitelektrode veranschaulicht, nehmen n und d in Abhängigkeit von dem Ladungszustand der Elektrode diskrete Werte an. Entsprechend konnten Li_xC_6 mittels in situ XRD-Untersuchungen Phasenumwandlungen zugeordnet werden: Für einen natürlichen Graphit wird die Umwandlung von Graphit, zu stage 4, zu stage 3, zu stage 2 hinzu stage 1 beobachtet³⁹⁰.

Das Potential der Interkalation, die Natur der unterschiedlichen Phasen, das Verhältnis von basaler zu prismatischer Oberfläche, der Grad der Kristallinität sowie der Schichtabstand sind für jeden Graphit unterschiedlich. So beginnt die Interkalation für geordnete Kohlenstoffe bei 0,25 V, während sie für ungeordnete Kohlenstoffe bei 1,5 V einsetzt^{117, 391(pp278-289)}.

Kohlenstoffbasierte Materialien für LiBs können in folgende Klassen aufgeteilt werden:

- Kristalline Graphite können in synthetische-, Mesophasen-, natürliche-, beschichtete-, hochorientierte pyrolytische- und SLX20-Graphitmaterialien unterteilt werden.
- Amorphe Kohlenstoffe (engl.: carbon) beinhalten ebenfalls graphitische Strukturen und gliedern sich auf in harte- (engl.: hard carbon), weiche- (engl.: soft carbon), aktivierte- (engl.: activated carbon) und ungeordnete Kohlenstoffmaterialien.
- Nanoskalare Kohlenstoffe können als Nanoröhren, Carbonfasern und Graphen klassifiziert werden.

Im Folgenden werden einige Beispiele dieser Materialien bewertet. Ausführlichere Übersichten liefern Artikel von Novak, Aurbach oder Winter et al.^{117, 245, 392-393}.

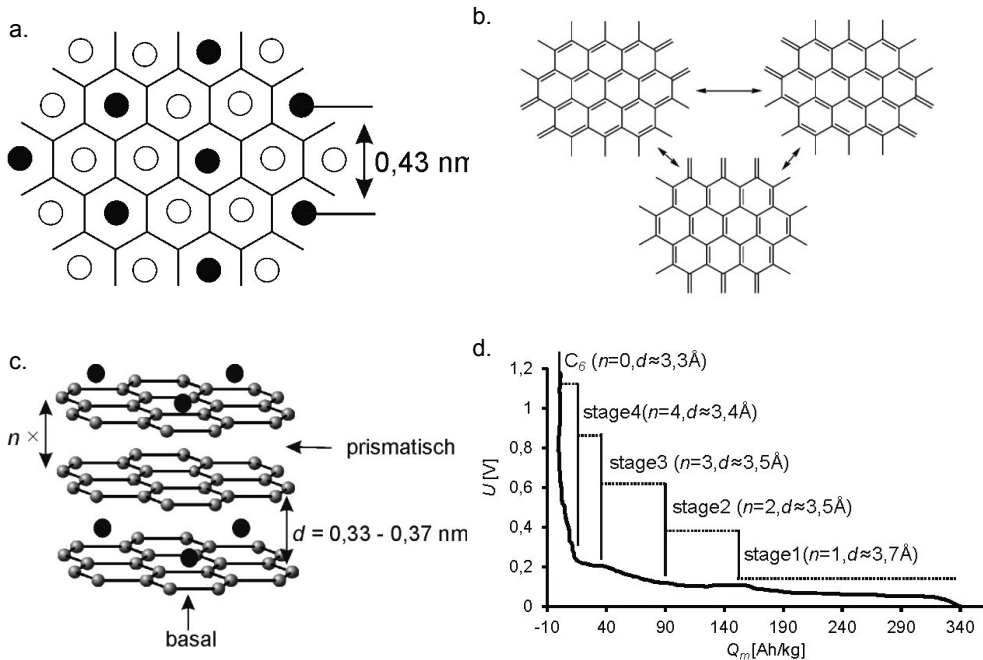


Abbildung 115: a) Lithiumpositionen in Li_xC₆-Ebene (●: Lithium; ○: Lithiumleerstelle). b) Mesomeriestrukturen von graphitischem Kohlenstoff. c) Lithiumpositionen in Li_xC₆-Schichten. d) Ladungskennlinie einer MAG10-Graphitelektrode in einer Lithiumhalbzelle mit zugehörigen Li_xC₆-Phasen^{117(p280)}.

5.2.2 Solid Electrolyte Interface

Derzeitig eingesetzte Elektrolyte auf Grundlage von zyklischen und linearen Carbonaten (Ethylencarbonat, Diethylcarbonat,...) und hydrolyselabilen Lithiumsalzen (LiPF₆, LiBF₄,...) sind thermodynamisch instabil gegenüber Reduktion bei Potentialen unterhalb von 0,4 bis 0,8 V vs Li/Li⁺³⁹⁴ und gegenüber Oxidation bei Potentialen oberhalb von 3,6 V vs Li/Li⁺¹¹⁹. Da das Potential von Graphitanoden außerhalb der kathodischen Stabilitätsgrenze dieser Elektrolyte liegt, sorgt eine feste Oberflächenschicht SEI (engl.: Solid Electrolyte Interface) auf dem Aktivmaterial für die kinetische Stabilisierung des Elektrolyten. Diese wird aus Zersetzungsprodukten des Lösungsmittels und des Li-Salzes des Elektrolyten gebildet, die sich in Form von organischen und anorganischen Feststoffen auf dem Aktivmaterial in Schichtstrukturen abscheiden²⁴⁵.

Die SEI wird in den ersten Zyklen gebildet. Eine niedrige coulombsche Effizienz in den ersten Zyklen ist ein Indiz dafür (70-95 %)³⁹⁵⁻³⁹⁶. Der irreversible Ladungsverlust in den ersten Zyklen ist dementsprechend ein direkter Indikator für das Ausmaß der SEI-Bildung. Danach schützt sie vor weiterem Abbau des Elektrolyten und die Coulombeffizienz steigt auf

mehr als 99 % an³⁹⁷. Daher kann eine hohe zyklische und kalendarische Lebensdauer erreicht werden; auch da die SEI vor der oft beschriebenen Cointerkalation von Lösungsmittelmolekülen und der anschließenden beobachteten Delaminierung des Graphits schützt²⁰⁵. Grundlegende Charakterisierungsmöglichkeiten, Auswirkungen auf Batterieeigenschaften sowie Einflussfaktoren und Eigenschaften der SEI sind in Abbildung 116 skizziert.

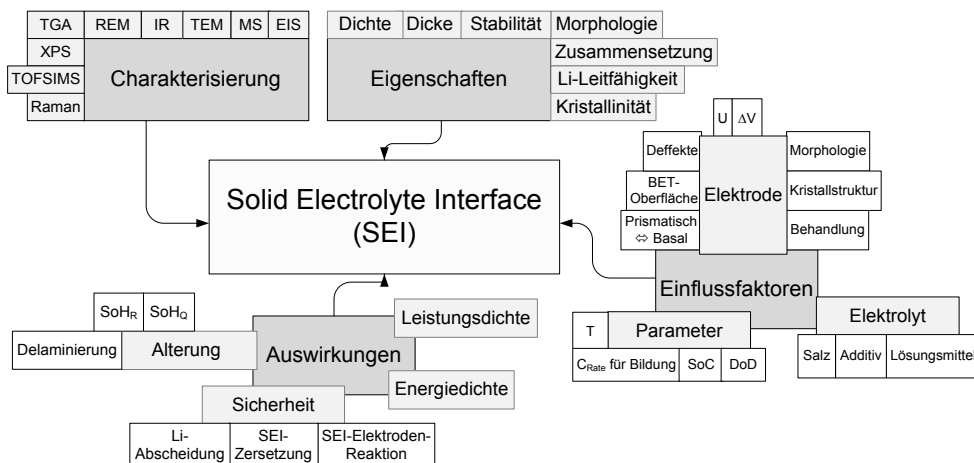


Abbildung 116: Einflussfaktoren, Charakterisierung, Eigenschaften und Auswirkungen der Bildung der Solid Electrolyte Interface (SEI) auf der Anode.

5.2.2.1 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Solid Electrolyte Interface wird stark von äußeren Einflüssen (Verunreinigungen, Verdampfung des Lösungsmittels, Reaktion mit Atmosphäre) beeinflusst. Es folgt, dass ex situ Verfahren schwierig nachzuvollziehen sind. Oft existiert schon vor der eigentlichen Zyklierung ein passivierender Film auf den Elektroden aus Li-OH, Li-O und Li-CO₃³⁹⁸, der oft vernachlässigt wird³⁹⁴. Die Geschichte, die Zusammensetzung sowie Reinheit und Bildungskonditionen während der SEI-Formierung haben großen Einfluss auf deren Eigenschaften³⁹¹, werden jedoch oft nicht ausreichend beschrieben. Eine differenzierte Betrachtung ist bei den gleichzeitig ablaufenden Phasenübergängen im Anodenaktivmaterial zudem komplex²¹⁴. Die am häufigsten eingesetzten Methoden, um die SEI zu charakterisieren, umfassen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)³⁹⁹, Infrarot-(FTIR)³⁹¹ und Ramanspektroskopie⁴⁰⁰, Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)⁴⁰¹ sowie verschiedene Varianten der Rasterkraftmikroskopie⁴⁰². Weitere Methoden sind Tracer-Diffusionsexperimente⁴⁰¹, die Impedanzspektroskopie (EIS)³⁹⁵, NMR (⁷Li, ¹⁹F)⁴⁰³, Rasterelektronenspektroskopie (REM), Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)⁴⁰⁴, XRD³⁹⁴ sowie TGA und DSC-Analysen²⁷⁰.

5.2.2.2 Eigenschaften

Die Solid Electrolyte Interface auf Graphit hat die Natur eines Komposits⁴⁰⁵. Wie in Abbildung 117 veranschaulicht, besteht sie aus einer inneren, elektrodennahen, anorganischen Schicht, die sich mit einer Dicke von 1 bis 15 nm zwischen Aktivelektroden-material und Bulk-SEI-Schicht befindet. Diese besteht nach der derzeitigen Literatur aus amorphen und kristallinen Regionen aus Li₂O, LiF, Li₂CO₃, LiOH^{391, 403, 406}. Die Schicht ist nicht porös, sondern dicht und verhält sich stabil gegenüber Reduktion bei dem Potential des Anodenmaterials.

Zusätzlich bildet sich eine äußere, poröse, organische Schicht. Diese besteht aus organischen Komponenten und den entsprechenden Lithiumsalzen (Polycarbonate, Etherate, Alkoholate, Ester, Oxalate, Formiate, usw.)^{391, 405}. Sie belegt die anorganische Schicht und ist dem Elektrolyten zugewandt. Die Dicke beträgt etwa 1 bis 15 nm⁴⁰¹, wobei Quellung und auch Auflösung der organischen Komponenten mit dem Elektrolyten beachtet werden müssen⁴⁰⁷. Die Schicht ist empfindlicher gegenüber Reduktion als die anorganische Schicht.

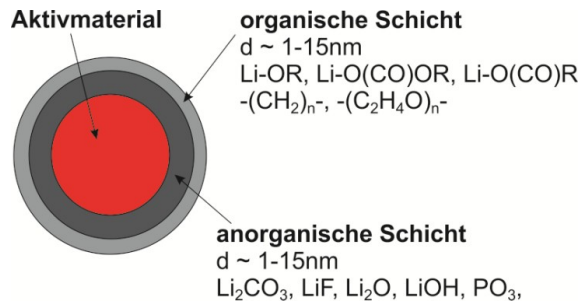


Abbildung 117: Schematisierte Darstellung der Solid Electrolyte Interface auf kohlenstoffbasierten Elektroden.

Die Dicke der gesamten Schicht beträgt je nach Elektrolyt, eingesetzter Anode und weiteren Rahmenparametern 1 bis 30 nm³⁹⁴. Aufschluss über die Schichtdicke geben Analysen mittels ToF-SIMS, AFM und EIS. So wiesen Allia et al. eine durchgehende Schicht mit einer Gesamtdicke von 15 nm und einer Rauigkeit von 4 nm nach dem 3. Zyklus auf hochgeordnetem, kristallinem Graphit (HOPG) mit einem Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ LiClO_4 -1/1/1M Elektrolyten mittels in situ Rasterkraftmikroskopie nach⁴⁰². In der Regel bleibt eine einmal gebildete SEI ohne mechanische oder thermische Zerstörung bestehen⁴⁰⁸⁻⁴⁰⁹.

Impedanzmessungen von Zhang et al. an Graphitanoden ergaben, dass die Bildung der SEI zu einer irreversiblen Kapazität von 6 % im ersten Zyklus führt³⁹⁵. Die organische, poröse Schicht wird bei Potentialen oberhalb von 0,25 V⁴¹⁰, die anorganische Schicht bei Potentialen unterhalb von 0,25 V formiert. Während die poröse, organische Schicht im Vergleich zur inneren höhere Leitfähigkeiten zeigt, schützt die dichte, anorganische Schicht vor weiterem Abbau. Generell wird die SEI als Li^+ -leitend und e^- -isolierend angesehen⁴¹¹⁻⁴¹². Die äußere, organische Schicht bildet eine poröse Struktur, deren Transporteigenschaften für Lösungsmittelmoleküle sowie das solvatisierte Lithiumsalz in erster Näherung durch Porendiffusion nach dem Fickschen Gesetz beschrieben werden kann⁴⁰¹. Die innere, anorganische Schicht ist im ersten Ansatz lediglich für Li^+ -Ionen leitend⁴⁰¹. Sie weist nach Shi et al. einen „Knocking-Off“-Mechanismus von interstitiellen Li^+ auf (analog AgCl und CaF_2)⁴¹³. Tracer-Diffusionsexperimente des Transports eines markierten $^6\text{LiBF}_4$ -Salzes durch eine SEI auf einer Cu-Elektrode mittels ToF-SIMS von Lu et al. ergaben, dass die Koordination von Li^+ zu den O^{2-} -Anionen der anorganischen Schicht den ratenlimitierenden Schritt des Li^+ -Transports darstellt⁴⁰¹. Demnach ergibt sich für Graphit der in Abbildung 118 skizzierte Lithiumtransportmechanismus mit den stark voneinander abweichenden Lithiumleitfähigkeiten für die SEI und den reinen Graphit⁹⁴.

5.2.2.3 Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der SEI

Die Art des Aktivmaterials hat einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der SEI. Dabei spielen neben der reinen Oberfläche (BET) vor allem auch das Verhältnis von prismatischer zu basaler Fläche, die Kristallstruktur des Graphits, die Partikelmorphologie sowie die Anzahl von Defekten in der Kristallstruktur eine wichtige Rolle. Wie beispielsweise von Peled et al. durch XPS- und ToF-SIMS-Analysen an unterschiedlichen Kohlenstoff-

anoden gezeigt, weisen die SEIs auf basalen und prismatischen Oberflächen unterschiedliche Zusammensetzungen auf⁴¹⁴. Während die SEI auf der basalen Fläche eines hochgeordneten, kristallinen Graphits (HOPG) überwiegend organischer Natur ist (60 % mit 1M LiPF₆ in Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat-Elektrolyt), konnten auf der prismatischen Fläche überwiegend anorganische Gruppen (LiF, Li₂O, 70 %) detektiert werden. Die unterschiedlichen Verhältnisse anorganischer-zu-organischer Funktionen wurden der unterschiedlichen Aktivität der basalen und prismatischen Oberflächen für die Reduktion des Leitsalzes und des Lösungsmittels zugeschrieben. Es wird davon ausgegangen, dass die BET-Oberfläche direkt mit der im ersten Zyklus irreversiblen Ladungsmenge (ΔQ_{SEI}) korreliert⁴¹⁵.

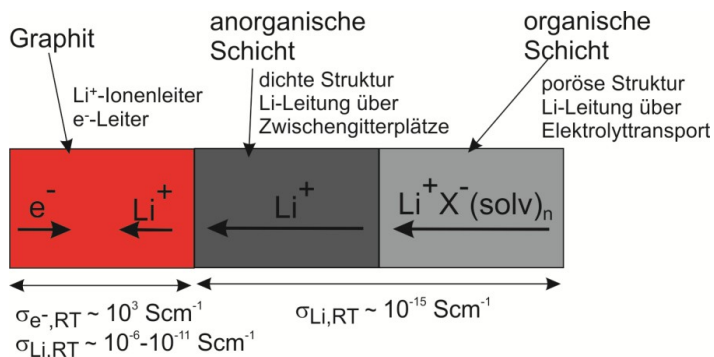


Abbildung 118: Schema des Ladungstransports durch die SEI.

Die Art des eingesetzten Elektrolyten hat ebenfalls große Auswirkungen auf die Komposition der SEI auf Graphit^{270, 399, 407, 414, 416}. Dabei wird sowohl der Einfluss des Lithiumleitsalzes als auch des eingesetzten Lösungsmittels diskutiert. So gehen beispielsweise viele Gruppen davon aus, dass die geringere Li₂CO₃-Konzentration der SEI in LiPF₆ basierten Elektrolyten darauf zurückzuführen ist, dass Lithiumcarbonate mit freiem HF zu LiF abreagieren⁴¹⁴. Es ist generell auch zu beachten, dass die vielen Bestandteile der SEI in den verwendeten organischen Carbonaten vor allem bei erhöhten Temperaturen löslich sind⁴⁰⁷. Eine ausführlichere Betrachtung des Einflusses des Elektrolyten liefern Übersichtsartikel von Novak, Aurbach oder Winter et al.^{245, 391, 416}.

Die Zyklisierungsparameter während der Formierung der SEI haben Auswirkung auf den Aufbau der sich bildenden Schicht. So zeigten Bhattacharya et al. mittels paralleler Cyclovoltammetrie und hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie, dass sich lediglich bei niedrigen Stromdichten in den ersten Zyklen eine gleichmäßige, durchgehende SEI auf Graphitelektroden bildet^{94, 404}. Diesen Ergebnissen entsprechend werden kommerzielle Lithiumionenbatterien vor der Auslieferung vom Hersteller formiert, das heißt bei geringen Stromdichten wiederholt be- und entladen.

Hohe Zyklientiefen DoD können aufgrund des auftretenden Volumeneffekts zum mechanischen Abbau der SEI führen, woraus verstärkte Alterung durch Neubildung der SEI resultiert (siehe auch Kapitel 4.3.5).

5.2.2.4 Auswirkungen

Die Relevanz der SEI für die Sicherheit einer LiB ist im Wesentlichen durch die thermische Zersetzung der Schicht bei erhöhten Temperaturen bedingt (siehe Kapitel 4.4). Aufgrund der im Vergleich zum reinen Graphit stark reduzierten Leitfähigkeit der SEI hat die Schicht weiterhin nicht zu vernachlässigende Auswirkungen auf den Widerstand und somit auch auf die Leistungsdichte des Materials (siehe Kapitel 4.2). Die Formierung und das Wachstum der

Solid Electrolyte Interface wird in vielen Veröffentlichungen mit der resultierenden Kapazitätsabnahme³⁹⁶ und der Zunahme des Innenwiderstands³⁹¹ korreliert (siehe auch Kapitel 6.1)⁴⁰⁹. Aufgrund der irreversiblen Kapazität in den ersten Zyklen durch die SEI-Bildung wird die Energiedichte herabgesetzt.

5.2.3 Natürlicher Graphit

Die Kennwerte für natürlichen Graphit sind in Abbildung 119 aufgestellt. Dementsprechend weist das Material mit Kompositkathoden mittlere gravimetrische ($E_{m-LiB} = 267 \text{ Wh/kg}$) und volumetrische Energiedichten ($E_{V-LiB} = 495 \text{ Wh/l}$) auf. Kommerzielle LiBs erreichen auf Zellebene 100 bis 160 Wh/kg beziehungsweise 214 bis 341 Wh/l mit LiFePO_4 ³⁸⁶ beziehungsweise LiCoO_2 -Kathoden⁴¹⁷, sodass die Mindestreichweiten für das EV erreicht werden. Eine Zielreichweite von 500 km zu bewerkstelligen, ist auch mit Schwefelkathoden nicht möglich.

Die Kennwerte für die Bewertung der Leistungsdichte sprechen dafür, dass LiBs auf Basis von natürlichem Graphit hohe Peakleistungswerte erreichen. Der hohe Lithiumdiffusionskoeffizient ($\tilde{D}_{Li} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) lässt den Einsatz großskalierter Partikel zu ($d_{HEV} = 2.200 \text{ }\mu\text{m}$), was aufgrund der Überschreitung des Stabilitätsfenster des Elektrolyten auch notwendig ist ($\Delta U = 0,22 \text{ V}$). Die Nennspannung spricht für hohe spezifische Leistungen. Diese Einschätzung wird durch die hohen Leistungsdichten der kommerziellen Zellen bestätigt ($P_m = 2.538 \text{ Wh/kg}$)³⁸⁶.

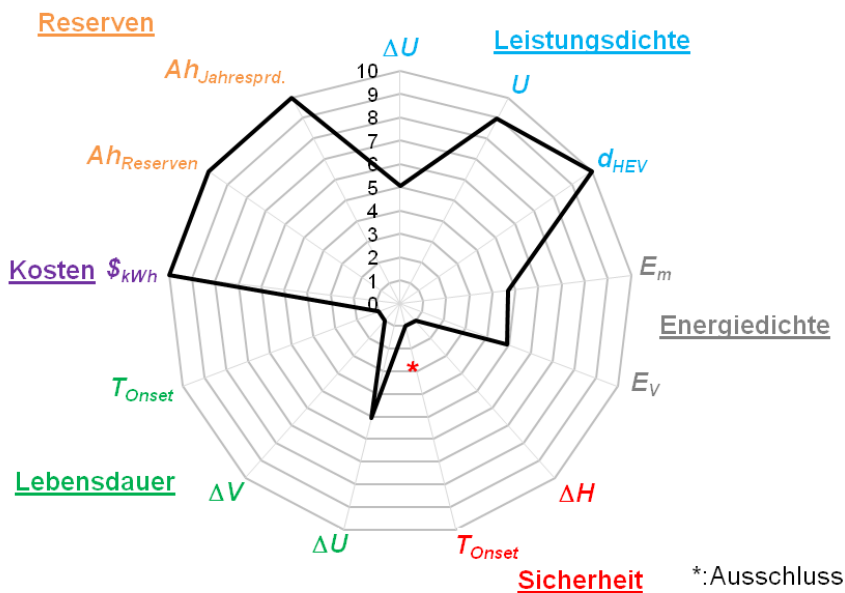


Abbildung 119: Bewertung der natürlichen Graphitanode.

Ein Nachteil von natürlichen Graphitanoden (und von kohlenstoffbasierten Materialien im Allgemeinen) ist der geringe Wert für die Starttemperatur und die hohe Reaktionsenthalpie der Reaktion mit dem konventionellen organischen Lösungsmittel ($T_{Onset} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H = 2.250 \text{ J/g}$). Dies führt dazu, dass LiBs auf Basis von natürlichen Graphitanoden im Besonderen mit reaktiven Kathoden (z.B. LiCoO_2) Sicherheitsvorfälle verursachen³³⁰. Der Wert für T_{Onset} liegt unterhalb der maximalen Anwendungstemperatur ($T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$), sodass

natürlicher Graphit mit derzeitigen konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten für alle betrachteten Anwendungen ausgeschlossen wird.

Der für Interkalationsmaterialien große Volumeneffekt des Materials ($\Delta V = 10\%$) spricht für den Einsatz von kleinen Aktivmaterialpartikeln (siehe Kapitel 4.2.1). Dahingegen sorgt die Bildung von Oberflächenschichten durch die Dekomposition des Elektrolyten ($\Delta U = 0,22\text{ V}$) dafür, dass große Partikeldurchmesser besser geeignet sind, um die fortschreitende Degradation des Elektrolyten zu verhindern (siehe Kapitel 6.1). Trotz dieses Gegensatzes kann in realen LiBs eine hohe zyklische und kalendarische Lebensdauer erreicht werden (7.000 Zyklen)³⁸⁶. Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass Graphit eine im Verhältnis zu anderen Interkalationsmaterialien hohe Toleranz gegenüber Volumenspannungen aufweist und die Partikel dementsprechend große Radien aufweisen können (Bruchwiderstand $\approx 1,21\text{--}1,26\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$)⁴¹⁸. Die Kosten- und Rohstoffbewertung des Materials ist vielversprechend.

Die Entwicklung von hochvoltstabilen Elektrolyten^{167, 419}, stabilen Beschichtungen^{257, 420} oder schichtbildenden Additiven^{194, 306}, die optimierte Sicherkennwerte und geringere Degradationsraten des Elektrolyten ermöglichen, sind vordringlich.

5.2.4 Mesokohlenstoff-Mikrokugeln (MCMB)

Wie natürliche Graphitanoden gehören Mesokohlenstoff-Mikrokugelanoden (engl.: meso-carbon microbead, MCMB) zu den hoch kristallinen Kohlenstoffen. Die Bewertung entspricht der für natürliche Graphitanoden (siehe Abbildung 120).

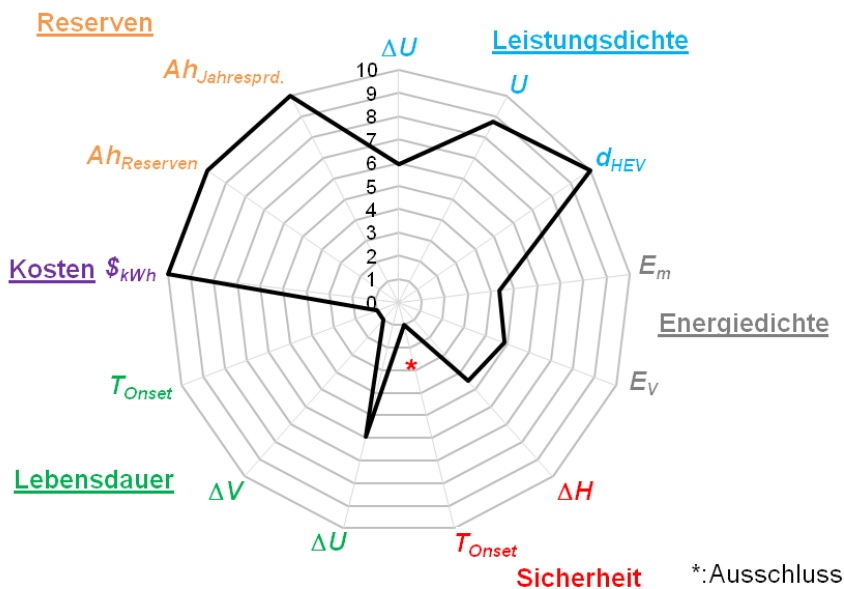


Abbildung 120: Bewertung von Mesokohlenstoff-Mikrokugelanoden (MCMB).

Die Energiedichte ist im Vergleich zu natürlichem Graphit aufgrund der reduzierten Nennspannung ($U = 0,22$ vs $0,18\text{ V}$) leicht verringert. Folglich ist die Stabilität des Elektrolyten gegenüber der Reduktion verbessert ($\Delta U = 0,18\text{ V}$). Der größte Unterschied zu natürlichem Graphit ist die deutlich reduzierte Enthalpie der Reaktion mit dem konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten ($\Delta H = 1.500\text{ J/g}$). Die Sicherheits-

eigenschaften sind daher in derzeitigen Lösungsmitteln gegenüber natürlichem Graphit optimiert. Die Starttemperatur bleibt dahingegen unverändert, sodass im Zusammenhang mit dem Anwendungstemperaturbereich MCMB-Anoden mit derzeitigen Elektrolyten für alle betrachteten Applikation ausgeschlossen werden.

5.2.5 Kohlenstoffnanoröhren (SwCNTs)

Es existiert eine Vielzahl verschiedener kohlenstoffnanoröhrenbasierter Materialien (engl.: Carbon Nanotubes, CNTs), die ausführlich in den Übersichtsartikeln von Landi oder Dai et al. beschrieben werden^{388, 392, 421-422}. Im Folgenden werden Single Walled Carbon Nanotubes (SwCNTs, siehe Abbildung 122-rechts) als das in den Artikeln als optimal identifizierte Anodensystem bewertet. Die Speicherung von Lithium in SwCNTs erfolgt³⁸⁸:

- durch Li-Einlagerung auf der Oberfläche oder in Poren der CNTs,
- durch Li-Interkalation in Gitterdefekte, offene NT-Kappen oder in dichtgepackte SwCNT-Bündel, die durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den NT-Wänden ein 2D-Gitter bilden,
- durch Li-Kondensation in hohle Nanoröhren,
- durch die Ausbildung von Doppelschichten mit dem Elektrolyten. Daher wird das Material oft als potentieller Superkondensator gehandelt⁴²³.

Die in Abbildung 122-links dargestellte Kennlinie einer SwCNT-Halbzelle zeigt, dass das Anodenmaterial ähnlich zu amorphen Kohlenstoffen, eine über den gesamten Ladungszustand stark variierende Nennspannung aufweist ($U = 2,38$ V). Dies steht im Gegensatz zu kristallinem Graphit, der über eine vergleichsweise flache Kennlinie und eine wesentlich geringere Nennspannung verfügt ($U = 0,18$ V, siehe Abbildung 115-d), was durch die verschiedenen Mechanismen zur Speicherung von Lithium erklärt werden kann. Der im Vergleich zu anderen Materialien breite Potentialbereich für die Entladung des Materials führt dazu, dass Cu aufgrund der Cu-Auflösung nicht als Stromkollektor eingesetzt werden kann (siehe Kapitel 5.5). Es stellt zudem hohe Anforderungen an das Managementsystem in realen Applikationen⁴²⁴. Nach Landi et al. ergibt sich eine theoretische Kapazität für das Material von 1.116 Ah/kg, was einem maximalen Lithiierungsgrad von $x_{Li-rev} = 3$ entspricht³⁸⁸. Praktisch werden mit Ti-Stromkollektoren spezifische Kapazitäten von bis zu 1.050 Ah/kg und damit ein Lithiierungsgrad von $x_{Li-rev} = 2,9$ erhalten⁴²¹. Die Werte für die gravimetrische ($E_{m-LiB} = 137$ Wh/kg) und volumetrische Energiedichte ($E_{v-LiB} = 258$ Wh/l) in LiBs mit Kompositkathoden sind aufgrund der gegenüber kristallinen Graphiten erhöhten Nennspannung und der geringeren Dichte des Materials ($\rho^0 = 2,26$ vs $1,4$ g/l) verringert und somit vergleichbar mit denen von $Li_4Ti_5O_{12}$. Daraus folgt, dass das Material zur Erhöhung der Energiedichte nicht geeignet ist und lediglich mit Kathodenmaterialien eingesetzt werden kann, die Entladeschlussspannungen von mehr als $3,23$ V aufweisen, da es sonst bei niedrigen Ladungszuständen zu einer Umpolung der resultierenden LiB kommen kann.

Die Daten zur Bewertung der Leistungsdichte (siehe Abbildung 121) sprechen für vergleichbare Peakleistungsdichten zu natürlichem Graphit und MCMB-Anoden. Der Li-Diffusionskoeffizient ist im Vergleich zu den beiden Materialien um vier Größenordnungen reduziert ($\tilde{D}_{Li} = 6 \cdot 10^{-10}$ cm²/s), was zu einer nötigen Reduktion des Partikeldurchmessers um zwei Größenordnung führt ($d_{HEV} = 23$ vs 2.200 µm, siehe Kapitel 4.2). Dies ist aufgrund der deutlich erhöhten Nennspannung und der daraus resultierenden erhöhten Stabilität des Elektrolyten möglich und durch die Natur des Materials ohnehin der Fall ($\Delta U = -1,99$ V).

Die Reaktionsparameter der lithiierten Anode mit derzeitigen Elektrolyten sind nicht veröffentlicht, sodass im Folgenden die Werte von Carbonfasern zur Bewertung herangezogen werden ($T_{Onset} = 80$ °C; $\Delta H = 700$ J/g). Demnach weisen SwCNTs gegenüber Graphit aufgrund der verringerten Reaktionsenthalpie mit derzeitigen Elektrolyten optimierte Sicherheitskennwerte auf. Die Starttemperatur bleibt dahingegen unverändert, sodass im

Zusammenhang mit dem Anwendungstemperaturbereich SwCNT-Anoden mit derzeitigen Elektrolyten für alle betrachteten Applikation ausgeschlossen werden.

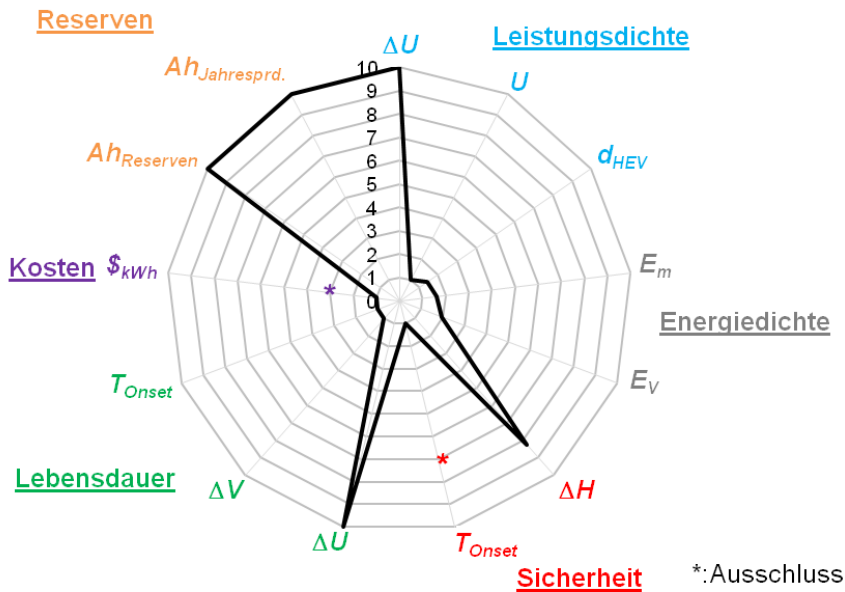


Abbildung 121: Bewertung von Kohlenstoffnanoröhrenanoden (SwCNT).

Die Kennwerte zur Bewertung der Lebensdauer sprechen für eine erhöhte Lebensdauer im Vergleich zu kristallinen Graphitanoden. Dies wird auf die verringerte Degradation des Elektrolyten sowie auf die verbesserte Toleranz der nanodimensionierten Partikel gegenüber dem Volumeneffekt zurückgeführt (siehe Kapitel 4.3.5). Trotz der erhöhten Nennspannung wird in der Literatur die Bildung einer SEI und die positive Auswirkung von schichtbildenden Additiven berichtet (z.B. Vinylencarbonat)³⁹².

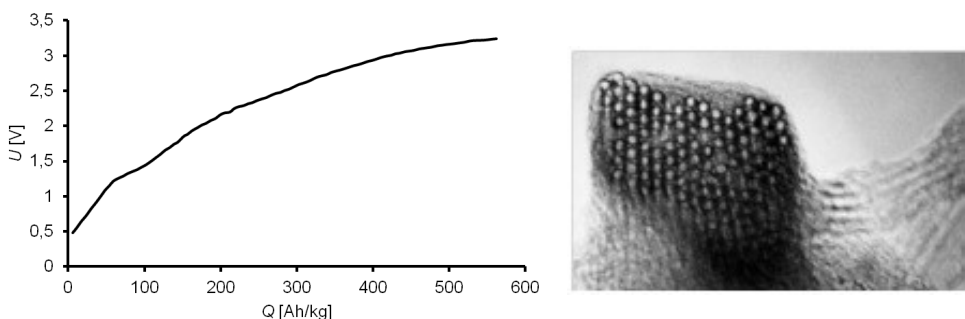


Abbildung 122: Links: Entladungskennlinie einer SwCNT-Halbzelle auf Grundlage der Entladungskennlinie einer $LiCoO_2/SwCNT$ -Vollzelle bei C/10 im ersten Zyklus mit Ethylencarbonat/ Propylencarbonat/ Diethylcarbonat/ $LiPF_6$: 1/1/2/1M³⁸⁸. Rechts: REM-Aufnahme von SwCNTs³⁹².

Der größte Nachteil für den Einsatz von SwCNTs ist die Bewertung der spezifischen Kosten. Durch die derzeit hohen Preise des Materials von mehr als mehreren 100 \$/g im Jahr

2009³⁸⁸ kommen Preise von 70.000 \$/kWh zusammen. Der Preis des Materials kommt durch die hohen Reinheitsanforderungen (Katalysatorreste, Zusammenklumpen der Röhren, Größenverteilung) sowie die verwendeten Darstellungsmethoden zustande (Chemical Vapor Deposition, Arc-Discharge, Laser Vaporization)⁴²⁵. Dementsprechend ist die Reduzierung der Kosten eine Herausforderung. Selbst bei einer Absenkung um 3 Größenordnungen betragen die spezifischen Kosten 70 \$/kWh, was zu einer klaren Überschreitung des 100 \$/kWh-Zielwertes auf Zellebene führen würde. SwCNTs als Anodenmaterial werden somit für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen. Der Einsatz als Additiv bietet dahingegen den Vorteil, dass die Kosten nicht so signifikant ins Gewicht fallen^{311, 422}.

5.2.6 Metalloxidbasierte Anoden

Es existiert eine Vielzahl von metalloxidbasierten Interkalationsverbindungen, die Li-Kationen bei einem Potential von weniger als 2 V aufnehmen (z.B.: TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{M}_x\text{TiP}_2\text{O}_{7+y}$, $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, TiP_2O_7 , V_2O_4 , LiVO_2 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, et cetera)⁴²⁶. Abgesehen von der Nennspannung unterscheiden sie sich nicht grundlegend von den Übergangsmetallkathodenverbindungen. Die Ti basierten Systeme Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und Lithium-titanoxid TiO_2 , die eine Spinell- beziehungsweise Polymorphstruktur von TiO_2 aufweisen (siehe Abbildung 123-links beziehungsweise -rechts), sind dabei die vielversprechendsten Anodenmaterialien und werden im Folgenden als Beispiele der Verbindungsklasse bewertet.

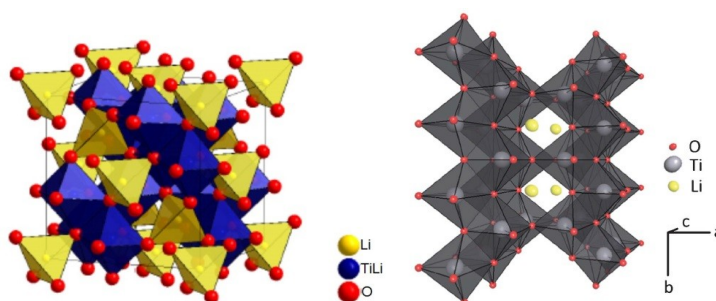
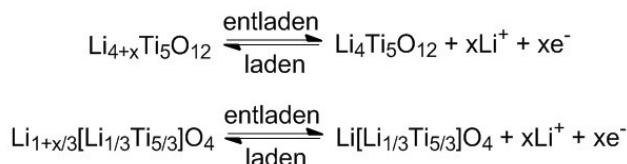


Abbildung 123: Links: Spinellstruktur von $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ¹¹³. Rechts: Struktur des LiTiO_2 -B Polymorph⁴²⁷.

5.2.7 Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Entsprechend des Redoxprozesses in Rkt. 44 wechselt Ti zwischen den Oxidationsstufen 3 beziehungsweise 4 für das ge- beziehungsweise entladene Material. Während $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine kubische Spinellstruktur (Fd3m) mit Li und Ti in den Oktaederlücken und Li in den Tetraederlücken aufweist, bildet $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ein Defektspinellnetzwerk, in dem sich zusätzliche Lithiumionen in den Oktaederlücken befinden⁴²⁸. Die Gitterkonstante a der beiden Verbindungen weist eine relativ zu anderen Elektroden geringe Variation auf.



Rkt. 44

Beim Interkalationsprozess liegt ein Zweiphasengleichgewicht vor, da die Stöchiometrie-breiten bezüglich der beiden Randphasen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nur sehr klein ist⁴²⁹. Somit tritt wie für LiFePO_4 über den Hauptteil des Ladungszustandes keine Variation in der offenen Zellspannung auf ($U = 1,58 \text{ V}$, siehe Abbildung 124-rechts)²⁵⁶. Der maximale Lithierungs-

grad beträgt $x_{Li-rev} = 3$, sodass die spezifische Kapazität $Q_m^0 = 175 \text{ Ah/kg}$ beträgt. Praktisch wird ein Wert von $Q_m = 169 \text{ Ah/kg}$ erhalten. Das Material weist dementsprechend die unter den Interkalationsanoden geringste gravimetrische ($E_{m-LiB} = 109 \text{ Wh/kg}$) und volumetrische Energiedichte ($E_{V-LiB} = 183 \text{ Wh/l}$) mit Kompositkathoden auf (siehe Abbildung 125). Diese reichen aus, um die Mindestreichweite für EVs von 100 km zu erfüllen. Mit LiFePO_4 und LiMn_2O_4 -Kathoden werden die Mindestwerte ($E_{m-LiB}(100 \text{ km}) > 76 \text{ Wh/kg}$; $E_{V-LiB}(100 \text{ km}) > 152 \text{ Wh/l}$) ebenfalls erreicht. Zellen mit LiMnO_2 , das geringere Nennspannungen aufweist, erreichen die geforderten Werte nicht.

Lithiumtitanat weist den geringsten Lithiumdiffusionskoeffizienten unter den Anodenmaterialien auf ($\bar{D}_{Li} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die notwendige Verringerung der Diffusionslänge ($d_{HEV} = 3,1 \text{ }\mu\text{m}$) ist aufgrund der Nennspannung, die innerhalb des Stabilitätsfensters derzeitiger Elektrolyte liegt, möglich. Sie führt dazu, dass trotz der geringen Nennspannung ($BW(U) = 1$) LiBs auf Basis von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hohe Ladeleistungen erreichen. So beträgt die mögliche Ladezeit für die von Zhagib et al. vorgestellte $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiFePO_4 -Zelle weniger als 5 min⁴³⁰. In der Regel wird die elektronische Leitfähigkeit des entladenen Materials, das einen Isolator mit einer Bandlücke von 2 eV darstellt, als limitierend angesehen. Neben der Reduzierung der Partikelgröße wird das Material durch Beschichtung mit Graphit^{116, 431} oder TiN ⁴³² sowie der Dotierung mit Zn⁴³³ oder Mg⁴³⁴ optimiert. Dementsprechend wird dem Material eine hohe Leistungsdichte in LiBs zugesprochen.

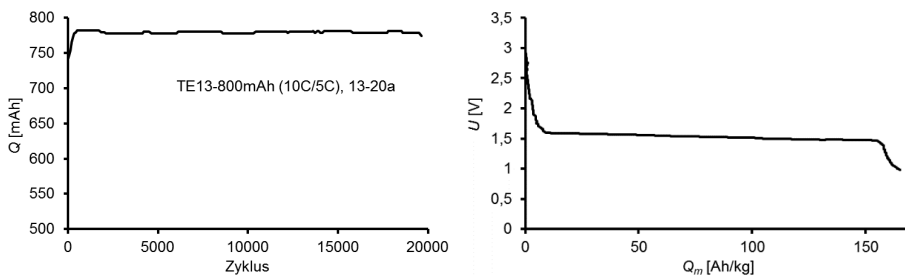


Abbildung 124: Links: Zyklische Alterung einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -18650-Zelle auf Basis eines konventionellen organischen Lösungsmittielektrolyten bei 10 C und 5 C Entlade- und Laderate auf Grundlage der Ergebnisse von Zhagib et al.^{435(pp277-291)}. Rechts: Entladungskennlinie einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle bei C/10 mit Ethylencarbonat/ Ethylmethylcarbonat/ LiPF_6 : 3/7/1,2M⁴³⁶.

$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist in der Lage O_2 aus der Kathodenzersetzungsreaktion aufzunehmen²⁵⁶. So wird die Enthalpie der Kathoden-Elektrolytreaktion stark vermindert. Die Starttemperatur sowie die Enthalpie der thermischen Zersetzung des Elektrolyten ist im Vergleich zu anderen Anoden gesteigert beziehungsweise gesenkt, sodass das Material als sicherste Anode eingestuft wird ($T_{\text{Onset}} = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H = 325 \text{ J/g}$). Dies spricht dafür, dass das thermische Durchgehen der Zellen durch ausreichende Kühlung weitgehend vermieden werden kann, was durch das Ausbleiben des thermischen Durchgehens bei Sicherheitstests an $\text{Li}_{6,9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Zellen von Amine et al. bestätigt wird³⁴³. Im Gegensatz zu Anodenmaterialien mit geringeren Nennspannungen ist es möglich Al als Stromkollektormaterial einzusetzen, da keine Al-Li-Legierung gebildet werden kann (siehe Kapitel 5.5)⁴³⁶. Die Bildung von Cu-Dendriten sowie die Abscheidung von Lithium kann somit ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 4.4).

Die Kenndaten zur Bewertung der Lebensdauer sprechen für die höchste zyklische und kalendarische Lebensdauer unter den Interkalationsanoden. Die Dichte der geladenen Verbindung ist etwas höher als die der entladenen, sodass während der Zyklisierung kein Volumeneffekt auftritt ($\Delta V = 0 \%$)⁴²⁹. Es wird postuliert, dass $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden gut mit Festkörperelektrolyten kombiniert werden können⁴³⁷. Weiterhin ist das Anodenpotential so

hoch, dass die Bildung einer SEI in der Regel ausgeschlossen wird⁴²⁶. Der Bewertung entsprechend konnte von Zaghbi et al. für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -18650-Zellen auf Basis eines konventionellen organischen Lösungsmittелеlektrolyten eine Lebensdauer von mehr als 20.000 Zyklen bei Entlade- und Laderaten von 10 und 5 C erhalten werden (siehe Abbildung 124-links)^{435(pp277-291)}. Die Autoren prognostizierten weiterhin eine kalendarische Lebensdauer von 50 Jahren.

Neben der geringen Energiedichte deckt die Kostenbewertung einen weiteren Nachteil für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ auf. Aufgrund der geringen spezifischen Kapazität sowie des hohen Ti- und Li-Gehalts können die angestrebten Zielkosten auf Zellebene von 100 \$/kWh nicht erreicht werden ($\$_{\text{kWh}} = 24,7 > 17,2$ \$/kWh). Daher werden $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden für die Applikation in EVs und stationären Applikationen ausgeschlossen. Für die Bewertung der Rohstoffe wird der Ti-Gehalt vernachlässigt. Aufgrund des Lithiumgehaltes der entladenen Verbindung werden im Vergleich zu anderen Anoden niedrige Rohstoffbewertungskennzahlen erhalten.

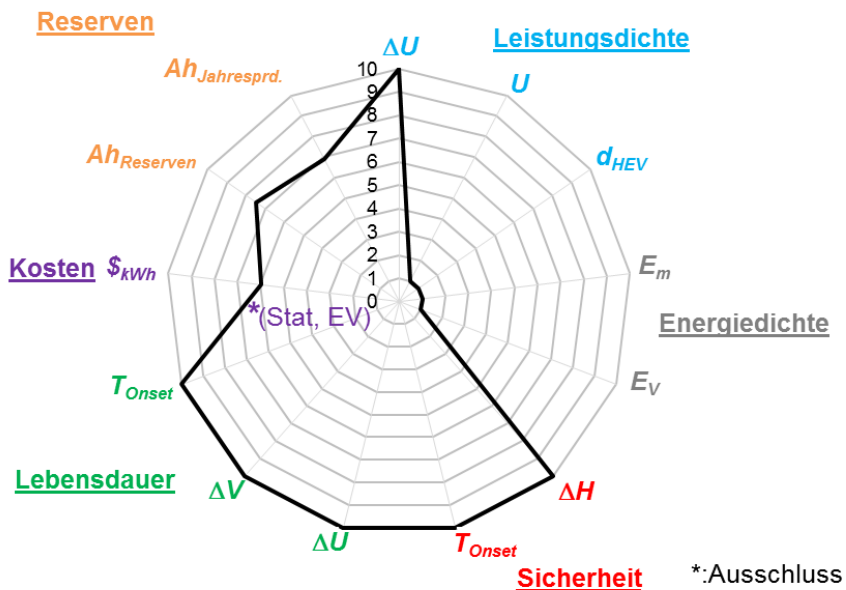
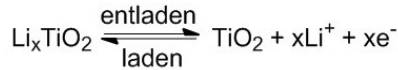


Abbildung 125: Bewertung von Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

5.2.8 Lithiumtitanoxid (TiO_2)

Es existieren verschiedene für die Interkalation von Li aktive TiO_2 -Phasen: Anatas, Rutil, Brookit sowie ein TiO_2 -Polymorph. Letztere weist die höchste spezifische Kapazität in Verbindung mit einer hohen strukturellen und elektrochemischen Stabilität auf⁴²⁷. Sie wird im Folgenden bewertet (siehe Abbildung 126). Der maximale Lithiierungsgrad für TiO_2 -B wird mit einem Wert von $x_{\text{Li-rev}} = 0,91$ ⁴³⁸⁻⁴³⁹ angegeben, sodass eine theoretische, spezifische Kapazität von $Q_m^0 = 335$ Ah/kg praktisch erreicht werden kann. Aufgrund des geringen Lithiumdiffusionskoeffizienten ($\bar{D}_{\text{Li}} = 2,2 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s) wird die Volumenphase allerdings nur bis $x_{\text{Li-rev}} = 0,85$ entladen, sodass eine Kapazität von $Q_m^0 = 220$ Ah/kg erreicht wird⁴³⁹. Entsprechend Rkt. 45 wird Ti wie für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zwischen den Oxidationsstufen 3 und 4 zyklisiert. In Verbindung mit der im Vergleich zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verminderten Nennspannung von $U = 1,45$ V ist die gravimetrische ($E_{m-\text{LiB}} = 134$ Wh/kg) und volumetrische Energiedichte

($E_{V-LiB} = 233 \text{ Wh/l}$) somit deutlich erhöht. Die Werte sind aber geringer als die von kohlenstoffbasierten Anoden.



Rkt. 45

Die Kenndaten zur Bewertung der Leistungsdichte sind vergleichbar mit denen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Analog führt die Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit des Materials durch Beschichtung mit Leitrußen oder Dotierung⁴⁴⁰ sowie die Reduktion des Partikelradius⁴²⁷ zu einer signifikanten Erhöhung der Leistungsdichte.

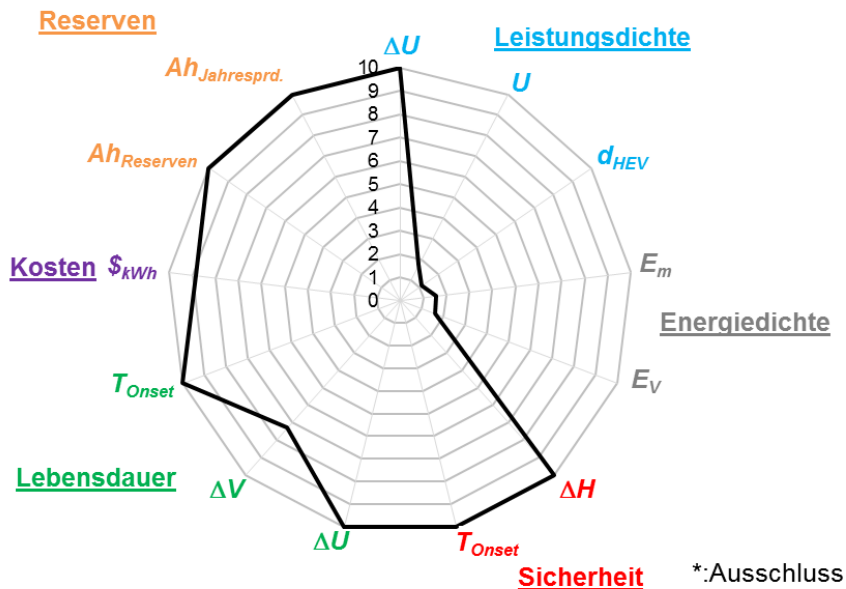


Abbildung 126: Bewertung von Lithiumtitanoxid (TiO_2).

Die Bewertung der Lebensdauer fällt aufgrund des im Vergleich zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ deutlich erhöhten Volumeneffekts ($\Delta V = 3 \%$) schlechter aus.

Die Bewertung der Sicherheit erfolgt auf Grundlage der Werte für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, da keine Daten zur thermischen Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmitteln vorliegen. Diese Näherung sollte zulässig sein, da die beiden Materialien ähnliche Energiedichten aufweisen und im geladenen Zustand Ti^{III} enthalten (siehe Kapitel 4.4).

Aufgrund der höheren spezifischen Kapazität, der niedrigeren Nennspannung und der Tatsache, dass kein Lithium in der entladenen Verbindung berücksichtigt werden muss, werden die Kosten im Vergleich zu Lithiumtitanat fast halbiert ($\$_{\text{kWh}} = 15,2 \text{ \$/kWh}$). Dies führt dazu, dass LiTiO_2 im Gegensatz zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ für die betrachteten Anwendungen nicht ausgeschlossen wird. Da das Vorkommen und die jährliche Produktion von Ti unproblematisch für die Hochskalierung von LiTiO_2 -Batterien ist, schneidet das Material bezüglich der Rohstoffbewertung vergleichbar mit kohlenstoffbasierten Anoden ab.

5.2.9 Diskussion

In Kapitel 5.2 wurden verschiedene Interkalationsanoden mittels des im Kapitel 4 hergeleiteten Modells auf Grundlage ihrer Kennwerte bewertet. Die berücksichtigten Systeme können grundlegend in kohlenstoffbasierte und metalloxidbasierte Materialien unterteilt werden. Wie die Kathode hat die Anode Einfluss auf alle betrachteten Anforderungen. Es werden folgende Kennwerte erfasst (siehe auch Kapitel 4.7.2):

- für die Energiedichte wird gemäß Gl. 44 und Gl. 45 die gravimetrische E_{m-LiB} und die volumetrische Energiedichte E_{V-LiB} der Materialien in 18650 Zellen mit einer $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathode berücksichtigt (siehe Kapitel 4.1.2).
- Die Leistungsdichte wird, entsprechend der detaillierten Literaturanalyse in Kapitel 4.2.1, auf Grundlage des Partikeldurchmessers für einen Strompuls in einem Hybrid-elektrischen Fahrzeug d_{HEV} bewertet. Dieser kann aus dem Lithiumdiffusionskoeffizienten des delithiierten Materials bei Raumtemperatur nach Gl. 48 berechnet werden. Daneben werden die reale Nennspannung des Materials U sowie die Differenz zwischen Nennspannung und der kathodischen Zersetzungsspannung eines Standardelektrolyten durch den Kennwert ΔU erfasst.
- Die Sicherheit wird gemäß des in Kapitel 4.4 hergeleiteten Sicherheitsschemas auf Grundlage der Starttemperatur T_{Onset} und der Enthalpie ΔH der thermischen Reaktion des Anodenmaterials mit einem Standardelektrolyten bewertet.
- Die Lebensdauer wird gemäß Kapitel 4.3 anhand des Volumeneffekts ΔV in Gl. 69, der Starttemperatur T_{Onset} der thermischen Reaktion der Anode mit einem Standardelektrolyten sowie der Differenz ΔU der kathodischen Zersetzungsspannung eines Standardelektrolyten und der realen Nennspannung des Elektrodenmaterials bewertet.
- Die Kosten werden gemäß Kapitel 4.5 anhand der spezifischen Materialkosten $\$_{kWh}$ in Gl. 70 der jeweilig enthaltenen redoxaktiven Spezies in einer Zelle mit einer $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathode bewertet.
- Die Rohstoffbewertung (Kapitel 4.6) erfolgt auf Grundlage der Kennwerte für die zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven $Ah_{Reserven}$ in Gl. 72 und aus der jährlichen Förderung $Ah_{Jahresprd.}$ in Gl. 73.

Aus den erfassten Kennwerten werden gemäß Gl. 40 in Kapitel 2.6.2 Bewertungsfaktoren $BW(x)$ anhand der linearen Skalierung zwischen den Kennwerten der schlechtesten für einen Faktor von $BW(x) = 1$ und der besten Komponente für einen Faktor von $BW(x) = 10$ berechnet. Tabelle 31 stellt die bewerteten Materialien mit ihren jeweiligen, vorteilhaftesten Bewertungsfaktoren auf. Zudem sind zusätzliche Materialeigenschaften aufgelistet, die nicht durch die Kennwerte erfasst werden.

Natürliche Graphitanoden weisen die höchsten Li-Diffusionskoeffizienten auf. Im Zusammenhang mit dem geringen Potential gegenüber Lithium folgt eine vergleichsweise hohe Bewertung der Leistungsdichte. Durch die vergleichsweise hohe spezifische Kapazität hat die Anode eine relativ hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichte. Zudem weist Graphit maximale Rohstoff- und Kostenbewertungsfaktoren auf. Der große Volumeneffekt wird durch die Toleranz gegenüber Volumenspannungen des Materials ausgeglichen. Anoden aus Mesokohlenstoff-Mikrokugeln (MCMB) haben vergleichbare Eigenschaften wie natürliche Graphitanoden.

Kohlenstoffnanoröhren (Single Walled Carbon Nanotubes, SwCNTs) haben maximale Rohstoffbewertungsfaktoren. Zudem ist der organische Elektrolyt sowohl thermisch als auch elektrochemisch stabiler als gegenüber den übrigen kohlenstoffbasierten Anoden. Somit hat die Anode vergleichsweise gute Sicherheitseigenschaften. Neben der hohen Toleranz gegenüber Volumenspannungen, können SwCNTs aufgrund des relativ hohen Potentials gegenüber Lithium mit Al-Stromkollektoren eingesetzt werden und es kann nicht zur

Abscheidung von Li kommen. Es müssen jedoch Kathoden mit Entladeschlussspannungen von mehr als 3,23 V eingesetzt werden. Trotz der ausreichenden kathodischen Stabilität des Elektrolyten tritt Reduktion an der Anode auf.

Als Vertreter der metalloxidbasierten Anoden weisen Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) und Lithiumtitanoxid (LiTiO_2) maximale Stabilitätsparameter gegenüber dem Standardelektrolyten auf, sodass ihnen vergleichsweise gute Sicherheits- und Lebensdauereigenschaften zugeordnet werden. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hat zudem als einziges, bewertetes Material keinen Volumeneffekt. Der Vorteil von LiTiO_2 gegenüber $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ besteht darin, dass es keine irreversiblen Li-äquivalente aufweist. Daraus resultieren deutlich optimierte Rohstoff- und Kostenbewertungsfaktoren. Beide Materialien können aufgrund des hohen Potentials gegenüber Li mit Al-Stromkollektoren eingesetzt werden und es kann nicht zur Abscheidung von Li kommen. Für LiTiO_2 sinkt der Li-Diffusionskoeffizient bei Lithiierung signifikant, sodass der maximal nutzbare Lithiierungsgrad $x_{\text{Li-rev}} = 0,85$ beträgt.

Tabelle 31: Aufstellung der bewerteten Elektrodenmaterialien mit den jeweiligen vorteilhaften Bewertungsfaktoren und zusätzlichen Eigenschaften, die nicht in Form von Kennwerten erfasst werden

Material	Vorteil ^a	Besonderheit ^b
natürlicher Graphit	$\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 10$; $\text{BW}(U) = 9$; $\text{BW}(E_{\text{m-LiB}}) = 4,6$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 4,9$; $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$	hohe Toleranz gegenüber Volumenspannungen, Elektrolytreduktion, Li-Abscheidung
MCMB	$\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 10$; $\text{BW}(U) = 8,7$; $\text{BW}(E_{\text{m-LiB}}) = 4,4$; $\text{BW}(E_{\text{V-LiB}}) = 4,8$; $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$	hohe Toleranz gegenüber Volumenspannungen, Elektrolytreduktion, Li-Abscheidung
SwCNT	$\text{BW}(\Delta U) = 10$; $\text{BW}(\Delta H) = 8,2$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$	hohe Toleranz gegenüber Volumenspannungen, Elektrolytreduktion, Al als Stromkollektor, keine Li-Abscheidung, $U_{\text{Kathode}} > 3,23 \text{ V}$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{BW}(\Delta H) = 10$; $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = 10$; $\text{BW}(\Delta U) = 10$; $\text{BW}(\Delta V) = 10$; 	kann O_2 absorbieren, Al als Stromkollektor, keine Li-Abscheidung
LiTiO_2	$\text{BW}(\Delta H) = 10$; $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = 10$; $\text{BW}(\Delta U) = 10$; $\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 8,8$; $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 10$; $\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$	Al als Stromkollektor, keine Li-Abscheidung, \tilde{D}_{Li} sinkt bei Lithiierung

[a]: Aspekte und Bewertungsfaktoren $\text{BW}(x)$, die für den Einsatz des Materials in den betrachteten Anwendungen sprechen. [b]: Aspekte, die nicht durch Bewertungsfaktoren erfasst werden.

5.2.9.1 Ausschluss

Tabelle 32 beinhaltet die verschiedenen identifizierten Gründe für den Ausschluss einiger Materialien. Kohlenstoffanoden weisen Starttemperaturen der thermischen Elektrolyt-

reduktion (T_{Onset}) bei etwa 80 °C auf und werden daher für alle betrachteten Applikationen (EV, HEV, stationäre Applikation (Stat)) ausgeschlossen. Zusätzlich sind die spezifischen Kosten von Kohlenstoffnanoröhren (SwCNTs) aufgrund des aufwendigen Produktionsprozesses sehr hoch. Dies führt zu einem Ausschluss für alle betrachteten Applikationen. Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) wird aus demselben Grund für die Applikation in EVs und stationären Anwendungen ausgeschlossen.

Tabelle 32: Aufstellung der Ausschlussgründe und potentieller Lösungsansätze der bewerteten Interkalationsanodenmaterialien

Material	Ausschluss	Applikation	Lösungsansatz
natürlicher Graphit	T_{Onset}	alle	stabiler Elektrolyt, Additiv, ...
MCMB	T_{Onset}	alle	stabiler Elektrolyt, Additiv, ...
SwCNT	T_{Onset}	alle	stabiler Elektrolyt, Additiv, ...
	$\$_{kWh}$	alle	Produktionstechnik
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\$_{kWh}$	Stat, EV	Erhöhung von Q_m

Im Gegensatz zu den Interkalationskathoden können die Sicherheitsaspekte durch die Stabilisierung der Elektrodenelektrolytgrenzfläche (stabiler Elektrolyt, Additiv, Beschichtung) und nicht nur durch den Austausch des Materials gelöst werden. Für SwCNTs sollten optimierte Produktionstechniken entwickelt werden, während für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lediglich die Erhöhung der spezifischen Kapazität oder die Aktivierung von inaktiven Lithiumäquivalenten zu reduzierten Kosten führen.

5.2.9.2 Quantitative Bewertung

Abbildung 127 veranschaulicht die kennwertgestützte Bewertung der identifizierten Interkalationsanoden. Natürliche Graphitanoden (orange Linie) weisen vor Mesokohlenstoff-Mikrokugeln (MCMB, blaue Linie) wesentlich höhere gravimetrische (E_m) und volumetrische Energiedichten (E_v) als Lithiumtitanoxid (TiO_2 , rote Linie) und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (grüne Linie) auf. Während LiBs auf Basis von Kompositkathoden mit Kohlenstoffanoden etwa 320 km im EV-Modell erreichen, wird die Reichweite für LiTiO_2 auf 150 (E_v) bis 180 km (E_m) beziffert. SwCNTs (violette Linie) weisen aufgrund des geringeren Redoxpotentials wesentlich niedrigere Energiedichten als die übrigen Kohlenstoffanoden auf.

Im Gegensatz zur Energiedichte zeigen die Ti basierten Systeme die höchsten Werte hinsichtlich Lebensdauer und Sicherheit. Es werden geringe Enthalpien (ΔH) und hohe Starttemperaturen (T_{Onset}) für die thermische Elektrolytreduktion mit konventionellen organischen Lösungsmitteln erhalten. Weiterhin ist der bewertete Elektrolyt elektrochemisch stabil gegenüber der Reduktion bei den Elektrodenpotentialen (ΔU) und der Volumeneffekt (ΔV) insbesondere von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist minimal. Dahingegen sind die Lebensdauer- und Sicherheitsbewertung der Kohlenstoffanoden signifikant verschlechtert. Natürliche Graphitanoden weisen die höchsten Reaktionsenthalpien und die geringsten Elektrodenpotentiale (höchsten Werte für ΔU) auf. Der Volumeneffekt der Systeme ist zudem deutlich erhöht.

Bezüglich der Leistungsdichtebewertung sind MCMB und natürliche Graphitanoden im Mittel mit höheren Faktoren belegt. Den übrigen Systemen werden ebenfalls hohe Leistungsdichten zugeschrieben, da die geringen Partikeldurchmesser für einen Peakentladepuls im HEV (d_{HEV}) aufgrund der hohen Elektrodenpotentiale (ΔU) realisiert werden können. Die niedrigen Bewertungsfaktoren für die Zellspannung (U) führen allerdings dazu, dass viele Zellen für eine definierte Systemspannung benötigt werden.

Die Bewertungsfaktoren der spezifischen Anodenkosten ($\$_{kWh}$), der jährlichen Produktion ($Ah_{Jahresprd.}$) und der Rohstoffreserven ($Ah_{Reserven}$) sind maximal für natürliche Graphit- und MCMB-Anoden, während SwCNT die höchsten Materialkosten aller betrachteten Materialien aufweisen (Ausschluss Tabelle 32). Die Kosten von $Li_4Ti_5O_{12}$ sind dahingegen deutlich reduziert, jedoch noch unterhalb der angestrebten Zielkosten auf Zellebene (Ausschluss Tabelle 32). $Li_4Ti_5O_{12}$ weist zudem die geringsten Rohstoffbewertungsfaktoren auf. Beide Aspekte können in TiO_2 -Anoden verbessert werden.

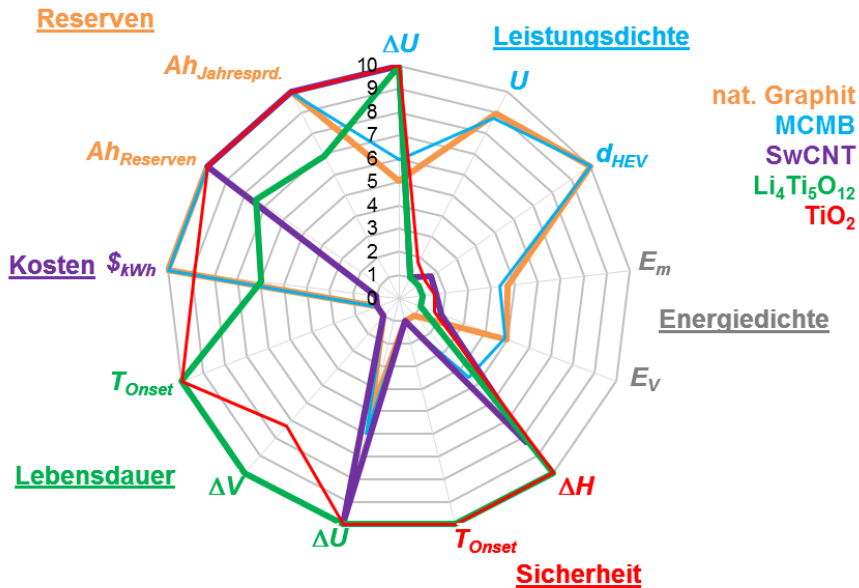


Abbildung 127: Quantitative Bewertung von Interkalationsanoden.

5.2.9.3 Qualitative Bewertung

Die qualitative Analyse der Interkalationsanoden, deren Ergebnis in Abbildung 128 skizziert ist, resultiert auf Grundlage der quantitativen Bewertung. Zusätzlich dient die Bewertung von metallischen Lithiumanoden (schwarze Linie) als Standard. Es wird deutlich, dass der Einsatz von Li-Anoden aufgrund ihrer hohen Energiedichte und geringen Kosten für EVs interessant ist. Gleichzeitig ist deren Lebensdauer und Sicherheit gegenüber den anderen Anoden deutlich verschlechtert, sodass eine Applikation in den betrachteten Anwendungen nicht in Frage kommt. Natürliche Graphit- und MCMB-Anoden zeigen zwar reduzierte Energiedichten, können aber eine höhere Lebensdauer erreichen und weisen eine verbesserte Sicherheit auf. In Kombination mit den hohen Rohstoff-, Kosten- und Leistungs-dichtebewertungen wird ihnen das größte Potential für die Applikation in EVs zugeordnet, wobei die Optimierung der Sicherheit (Reduzierung von ΔH , und Erhöhung von T_{Onset}) eine wichtige Voraussetzung darstellt. Für HEVs ist der Einsatz von $Li_4Ti_5O_{12}$ -Anoden aufgrund deren hoher Lebensdauer-, Leistungsichte- und Sicherheitsbewertungen vielversprechend. Eine Reduzierung der spezifischen Kosten und eine Optimierung der Leistungsichte sind dabei vordringlich. Für stationäre Anwendungen wird TiO_2 -Anoden das höchste Potential der betrachteten Interkalationsmaterialien zugeordnet. Eine Kostenreduzierung ist dabei das wichtigste Entwicklungsziel.

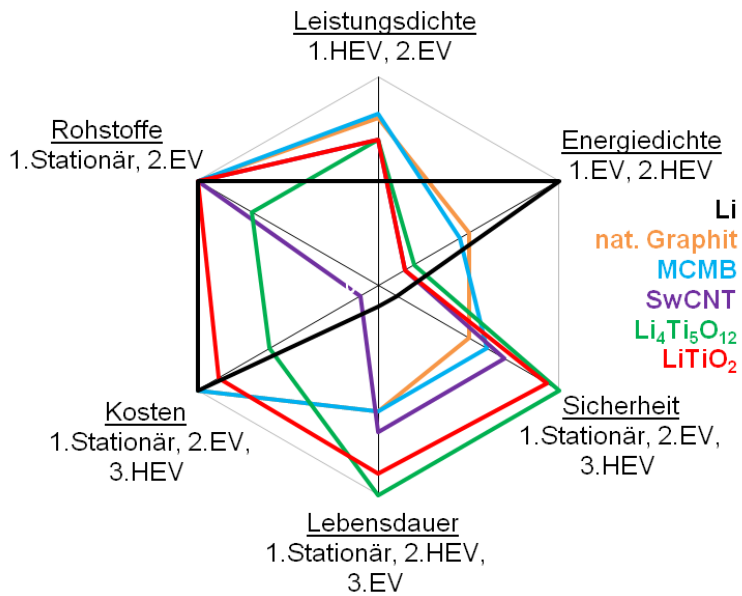


Abbildung 128: Qualitative Bewertung ausgewählter Interkalationsanoden.

5.3 Konversionselektroden

Das folgende Kapitel bewertet Elektrodenmaterialien, die auf sogenannten Konversionsreaktionen mit Li basieren. Im Gegensatz zu Interkalationselektroden, ändern diese während des Ein- und Ausbaus von Lithium ihre Struktur, Eigenschaften und chemischen Aufbau wesentlich. Dabei liegt der Fokus auf ausgewählten Verbindungen, denen nach einer Analyse der Literatur das meiste Potential eingeräumt wird. Konversionselektroden können gemäß der Aufstellung in Abbildung 129 eingeteilt werden. Lithium und die Legierungsanoden stellen Metalle beziehungsweise Halbmetalle dar. Übergangsmetallverbindungen weisen überwiegend Potentiale auf, die sie als Anode charakterisieren. Schwefel- und Sauerstoff stellen elementar Isolatoren dar. In Lithiumbatterien werden sie als neue Kathodenmaterialien für Postlithiumionensysteme diskutiert²⁹¹. Im Gegensatz zu den übrigen in der Arbeit betrachteten Lithiumsystemen, handelt es sich bei Lithium-Sauerstoffzellen oder -Luftzellen nicht um konventionelle Batterien, sondern um Hybride aus Batterien (Anode) und Brennstoffzellen (Kathode).

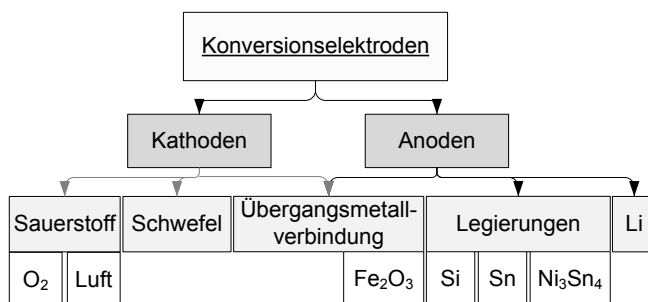


Abbildung 129: Aufstellung der betrachteten Konversionselektroden.

Konversionselektroden weisen wesentlich stärkere Veränderungen ihres Volumens auf als Interkalationselektroden. Die Skala für den Bewertungsfaktor des Volumeneffekts $BW(\Delta V)$ wird daher für Konversionselektroden neu definiert. Der Wert von Siliziumanoden ($\Delta V = 312\%$ ⁴⁴¹) wird mit einem Wert von 1 belegt; Schwefelkathoden ($\Delta V = 80\%$ ⁸⁵) stellen einen Bewertungsfaktor von $BW(\Delta V) = 10$ dar. Demnach zeigen Elektroden, die auf Konversionsprozessen basieren, um etwa eine Größenordnung erhöhte prozentuale Volumeneffekte als Interkalationselektroden ($\Delta V = 0$ bis 10%). Die Enthalpie der thermischen Reaktion ΔH der geladenen Elektroden mit konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten weicht ebenfalls teilweise erheblich von den Werten von Interkalationselektroden ab ($\Delta H(\text{LiC}_6) = 2.250 \text{ J/g}$). Die Skala für den Bewertungsfaktor für ΔH wird gemäß der Werte von Siliziumanoden (1, $\Delta H = 5.100 \text{ J/g}$) und von Lithiummetallanoden (10, $\Delta H = 2.900 \text{ J/g}$) definiert. Weiterhin wird ein Bewertungsfaktor für den Schmelzpunkt $BW(T_{\text{Smp}})$ der geladenen Verbindung, für die Bewertung der Sicherheit erfasst. Dieser wird anhand der Werte von elementarem Schwefel (1, $T_{\text{Smp}} = 115^\circ\text{C}$) und anhand der publizierten Maximaltemperatur (10, $T = 800^\circ\text{C}$, siehe Kapitel 4.4), die während eines Thermal Runaway auftreten kann, definiert. Die Bewertung des maximal nutzbaren Lithierungsgrades ($x_{\text{Li-rev}}$) und der Dekompositionstemperatur, die für Interkalationskathoden Indizien für die Lebensdauer und die Sicherheit darstellen (siehe Kapitel 4.3 und 4.4), können für Konversionskathoden vernachlässigt werden. Die Skalen der übrigen Bewertungsfaktoren werden wie für Interkalationsanoden beziehungsweise -kathoden gewählt.

5.3.1 Schwefelkathode

Lithium bildet wie Na Sulfide aus. Der in Rkt. 46 skizzierte Redoxprozess läuft bis zu einem Lithiierungsgrad von $x = 2$, bis zum Lithiumsulfid ab. Entsprechend ergibt sich eine theoretische spezifische Kapazität von $Q_m^0 = 1.675 \text{ Ah/kg}$. Zusammen mit der Nennspannung für das Material von $U = 2,14 \text{ V}^{85}$, ergibt sich eine theoretische gravimetrische Energiedichte von $E_m^0 = 2.500 \text{ Wh/kg}$ mit Li als Anode. Der Reduktionsmechanismus von elementarem Schwefel (Entladung) unter Zunahme des Lithiierungsgrades erfolgt unter der Bildung verschiedener Polysulfide Li_2S_y . Mit steigender Entladungstiefe sinkt y von 8 ($\text{DoD} < 12,5 \%$), über $y = 4$ ($\text{DoD} < 25 \%$), über $y = 2$ ($\text{DoD} < 95 \%$) bis zur Bildung von Lithiumsulfid Li_2S ($y = 1$, $\text{DoD} = 100 \%$)⁴⁴². Das kathodenseitige Potential verläuft über drei Stufen, für drei Zweiphasenumwandlungen zwischen: $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{S}_8^{2-}$ (2,4 V), $\text{S}_3^{2-} \leftrightarrow \text{S}_3^{2-}$ (2,1 V) und $\text{S}_3^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ (2 V).



5.3.1.1 Energiedichte

In derzeitigen Zellen mit Lithiumanoden werden spezifische Kapazitäten von etwa $Q_m = 1.000 \text{ Ah/kg}$ erreicht⁴⁴³. Die deutliche Reduktion der Kapazität ist bedingt durch folgende Prozesse:

- in den ersten Zyklen treten in der Regel hohe irreversible Kapazitäten auf. Dies ist hauptsächlich auf die Bildung einer Anoden-SEI zurückzuführen⁴⁴⁴.
- Häufig ist ein signifikanter Anteil des Schwefels in der Kathode elektrisch nicht aktiv, was an einer unzureichenden Kontaktierung des isolierenden Kathodenmaterials liegt⁴⁴⁵.
- Die bei der Entladung entstehenden Produkte (z.B. Li_2S) kristallisieren teilweise irreversibel aus⁴⁴⁶.
- Die intermediär gebildeten Polysulfide (Li_2S_y mit $1 < y < 8$) sind löslich in konventionellen organischen Lösungsmitteln⁴⁴⁷. Die Auflösung des Kathodenmaterials und die anschließende irreversible Reduktion an der Anode führen zur Degradation⁵⁸.
- Im Zusammenhang mit dem Volumeneffekt und den schlechten Leitfähigkeitseigenschaften von S, werden hohe Passivmaterialanteile eingesetzt⁸³.

Die resultierende Energiedichte von LiBs mit Siliziumanoden beträgt $E_{m-\text{LiB}} = 529 \text{ Wh/kg}$ (siehe Kapitel 4.1). S-Kathoden wird die höchste gravimetrische Energiedichte der betrachteten Kathoden zugeordnet ($\text{BW}(E_{m-\text{LiB}}) = 10$). Der Einsatz von Anoden, die entladen kein Li enthalten, erfordert die Assemblierung von Zellen mit Li_2S . Die alternative Lithiierung des Anodenmaterials vor der Assemblierung der Zelle ist nicht praktikabel. Scrosati, Hayashi oder Yang et al. zyklierten erfolgreich Zellen, ausgehend von Li_2S , mit einem C/Sn-Anodenkomposit⁴⁴⁸, einer In-Anode⁴⁴⁹ oder einer Si-Anode³¹⁸.

Die theoretische volumetrische Energiedichte beträgt $E_v^0 = 2.800 \text{ Wh/l}$. Dieser Wert kann in Lithiumschwefelbatterien nicht realisiert werden. Dies ist zum einen durch die Reduktion der spezifischen Kapazität bedingt. Zum anderen sind die Stampfdichten derzeitiger Elektrodenkomposite ($\rho_{\text{El}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$) wesentlich geringer als die theoretische Dichte von Schwefel ($\rho^0 = 2,09 \text{ g/cm}^3$). Daraus folgt eine volumetrische Energiedichte ($E_{v-\text{LiB}} = 329 \text{ Wh/l}$), die im unteren Bereich der betrachteten Zellsysteme liegt ($\text{BW}(E_{v-\text{LiB}}) = 1,8$).

5.3.1.2 Leistungsdichte

Weitere Probleme, die in Verbindung mit dem Einsatz von S-Kathoden dargelegt werden, sind die hohen Selbstentladungsraten⁴⁴⁹, die Degradation der Li-Anode⁴⁵⁰ und geringe

Leistungsdichten⁴⁴³ resultierender Modellzellen. Letzteres ist vor allem durch die Leitfähigkeitseigenschaften des Kathodenmaterials bedingt. Das entladene Material weist wesentlich geringere Lithiumdiffusionskoeffizienten auf, als die übrigen Interkalationsmaterialien ($\bar{D}_{Li} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)⁸⁵. Daraus folgen wesentlich geringere maximale Partikeldurchmesser, um ausreichende Peakleistungen zu gewährleisten ($d_{HEV} = 0,03 \text{ }\mu\text{m}$). Ähnliche Transporteigenschaften werden für das entladene Kathodenmaterial angenommen. Elementarer Schwefel ist elektrisch isolierend⁴⁵¹. Die geringen Partikeldurchmesser können, in Verbindung mit dem Stabilitätsfenster des Elektrolyten, realisiert werden ($BW(\Delta U) = 10$). Die Nennspannung des Materials ist geringer als die von Interkalationsmaterialien ($BW(U) = 1$), sodass mehr Zellen gebraucht werden, um vergleichbare Spannungen zu generieren. Trotz der geringen Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte, existieren Ansätze, Zellen auf Basis von Schwefelkathoden mit hohen Leistungen zu assemblieren. So assemblierten Wang et al. eine Schwefelkathode, indem sie eine poröse Kohlenstoffmatrix mit flüssigem Schwefel behandelten⁴⁵². Das resultierende C/S-Komposit weist hohe coulombsche Wirkungsgrade ($\eta_{Ah} > 99 \%$) auf und kann mit Raten von $C_{Rate} = 1,8 \text{ C}$ entladen werden. Weiterhin ist der Großteil des Schwefels elektrisch kontaktiert und es können spezifische Kapazitäten von $Q_m = 1.000 \text{ Ah/kg}$ erreicht werden. Mit dem Ansatz gelöste Polysulfide als Kathode einzusetzen, erreichten Yuriy et al. Leistungsdichten von $P_m = 750 \text{ W/kg}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹¹⁵.

5.3.1.3 Lebensdauer

Im Gegensatz zu Interkalationselektroden muss für Li_xS keine Begrenzung des reversiblen Lithierungsgrades beachtet werden. Das Material ist im kompletten SoC-Bereich stabil. Zudem liegt der anodische Stabilitätsbereich aller potentiellen LiB-Elektrolyte deutlich oberhalb des Potentials von S-Kathoden, sodass die Elektrolytoxidation an der Kathode vernachlässigt werden kann. Der Volumeneffekt ist mit $\Delta V = 80 \%$ gering im Vergleich zu anderen Konversionselektroden. Er hat jedoch signifikante Auswirkungen auf die Lebensdauer von S-Zellen⁸⁵. Weiterhin stellt die Auflösung des Aktivmaterials im Flüssig-elektrolyten und die anschließende Reduktion an der Anode eine wichtige Ursache für die irreversible Degradation dar. Der Einsatz von Festelektrolyten ($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$)⁴⁴⁹ oder Polymerfestelektrolyt^{442, 444}), die Beschichtung der Kathode (PEG)⁴⁴³), die Bildung von Schutzschichten auf der Anode^{450, 453}, die Zugabe von schichtbildenden Elektrolytadditiven (LiNO_3)⁴⁵⁴ oder der Einsatz von Elektrolyten mit einer geringeren Löslichkeit für Li_2S_y (ILS)²⁰⁸, neue organische Lösungsmittellektrolyte⁴⁴⁷) stellen Lösungsansätze dar, die Auflösung des Aktivmaterials einzudämmen beziehungsweise zu verhindern. In diesem Zusammenhang wird der Einsatz von Festelektrolyten in Verbindung mit dem hohen Volumeneffekt von Kathode und Anode (Li, Si, Sn, In) als problematisch eingestuft. Die Verwendung von modifizierten Flüssigelektrolyten ist demnach der vordringliche Ansatz, die S-Auflösung einzudämmen. Ein vollständiger Schutz ist bislang jedoch noch nicht erreicht worden. Ein zusätzlicher Degradationsmechanismus ist die Bildung von Li-Dendriten, die beim Einsatz von Li-Anoden berücksichtigt werden muss⁴⁵⁵⁻⁴⁵⁶. Die relativ zu anderen Interkalationselektroden hohen Bewertungsfaktoren für die Lebensdauer, führen aufgrund der geschilderten Problematik wahrscheinlich nicht zu einer hohen zyklischen und kalendarischen Lebensdauer. Für erste großer skalierte Li/S-Prototypen werden 300 Nennkapazitätsdurchsätze erreicht⁴⁵⁴.

5.3.1.4 Sicherheit

Die Sicherheit von Li/S-Batterien stellt ein Problem dar, da sowohl Li als auch S unterhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ schmelzen. Dies führt in derzeitigen Laborzellen zu einem Thermal Runaway ab Zelltemperaturen von über $130 \text{ }^\circ\text{C}$. In Abbildung 130 ist das Verhalten einer Li-S-Zelle von Sion Power mit einer löslichen Polysulfidkathode in 1,3-Dioxolan und Dimethoxyethan illustriert⁴⁵⁴. Der Thermal Runaway kann demnach durch Erhöhung des Zellanpressdrucks

beziehungsweise durch Einführung neuer Separatoren verzögert beziehungsweise verhindert werden. Dies gilt allerdings nur solange der Separator mechanisch intakt bleibt.

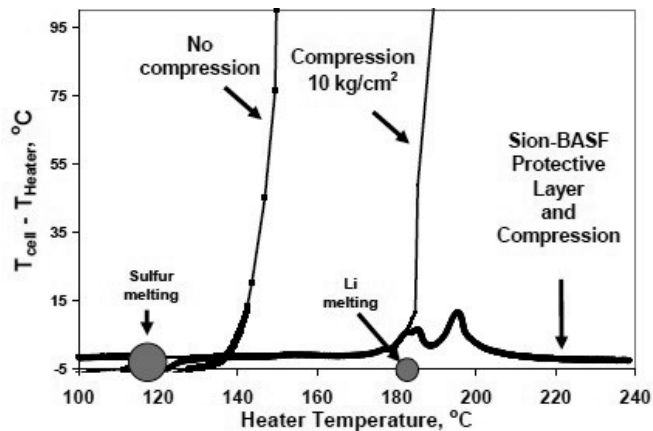


Abbildung 130: Temperaturverhalten von geladenen Li-S Zellen von Sion-Power mit verschiedenen Zellparametern nach 20 Zyklen (13,5 °C/min)⁴⁵⁴.

Bei Überladung und Tiefentladung tritt ein Li_2S_x basierter Shuttlemechanismus auf, sodass Li-S-Batterien Ladung und Entladung in Extrembereichen besser verkraften als die meisten Interkalationselektroden^{456-457, 456, 458}.

5.3.1.5 Kosten- und Rohstoffbetrachtung

Schwefel wird unter anderem aus fossilen Brennstoffen extrahiert, in denen er in hohen Konzentrationen vorliegt³⁴. Die Mengen an Schwefel, die in LiBs verbaut werden (0,2 kg/kWh), sind vernachlässigbar gegenüber dem Vorrat und der jährlichen Produktion aus diesen Quellen. Daher wird Schwefelkathoden die maximale Bewertungskennzahl für die Vorräte ($\text{BW}(\text{Ah}_{\text{Reserven}}) = 10$) und die Jahresproduktion zugeordnet ($\text{BW}(\text{Ah}_{\text{Jahresprod.}}) = 10$). Die spezifischen Kosten sind aufgrund der hohen spezifischen Kapazität und des geringen Preises von S ($1,3 \cdot 10^{-4}$ \$/g) vor LiFePO_4 -Kathoden die geringsten der betrachteten Elektroden ($\text{BW}(\$_{\text{kWh}}) = 10$).

5.3.1.6 Bewertung

Die Bewertungsfaktoren für S-Kathoden sind in Abbildung 131 skizziert. Die Kosten, die Rohstoffreserven und die Lebensdauer sind im Rahmen der Bewertung von Konversionselektroden mit maximalen Faktoren belegt. Dahingegen sind die Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte, die volumetrische Energiedichte und die Sicherheit nahe bei 1 und somit im unteren Bereich der Elektroden. Der geringe Wert für die Onsettemperatur, die auf den Schmelzpunkt von S zurückzuführen ist, führt zum Ausschluss des Materials für alle betrachteten Anwendungen. Weiterhin führt die geringe volumetrische Energiedichte dazu, dass eine Erhöhung der Reichweite von EVs mit S basierten LiBs fraglich ist. Die Leistungsdichte kann mit neuen Zellkonzepten mit Kompositkathoden wahrscheinlich in ähnliche Bereiche wie für Interkalationssysteme gebracht werden.

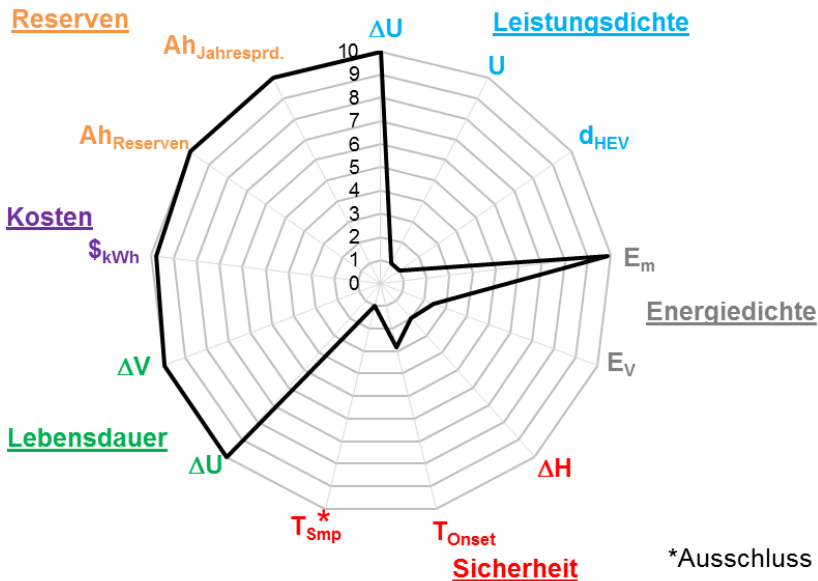


Abbildung 131: Bewertung von Schwefelkathoden.

5.3.2 Sauerstoffkathode

Neben des Einsatzes von Schwefelkathoden in Lithiumbatterien, wird die Einführung von sogenannten Lithiumluftbatterien häufig als eine Möglichkeit diskutiert, die Energiedichten in Postlithiumionensystemen signifikant zu erhöhen⁴⁵⁹. Es existieren verschiedene Zellkonzepte für Li-O₂-Batterien⁴⁶⁰:

- je nachdem ob Luft, oder reiner O₂ als Kathode eingesetzt wird spricht man von Li-Luftzellen oder Li-Sauerstoffzellen,
- in diesen wird beim Einsatz von aprotischen Lösungsmitteln, je nach Zyklentiefe das Peroxid Li₂O₂ oder das Oxid Li₂O gebildet,
- Lithiumhydroxid LiOH entsteht, wenn protische, basische Lösungsmittel (KOH(aq)) verwendet werden,
- andere Lithiumsalze (z.B.: Li₂SO₄) werden beim Einsatz von protischen, aziden Lösungsmitteln (z.B. H₂SO₄(aq)) gebildet.

5.3.2.1 Energiedichte

Die resultierende offene Zellspannung gegenüber Li und die theoretische, spezifische Kapazität sind, wie die Reaktionsprodukte, abhängig vom eingesetzten Elektrolyten (siehe Tabelle 33). In der vorliegenden Arbeit werden Li-O₂-Zellen mit aprotischen Elektrolyten bewertet. Aufgrund der erhöhten Reversibilität wird dabei die Reaktion bis zum Peroxid betrachtet⁴⁶¹. Um reversible Redoxprozesse zu gewährleisten, muss die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: oxygen reduction reaction, ORR) und die Sauerstoffbildungsreaktion (engl.: oxygen evolution reaction, OER) an einem Katalysator erfolgen⁵. Um den zusätzlich erforderlichen, elektrischen Kontakt der Reaktionszentren zu gewährleisten, muss der Katalysator zusätzlich in einer leitfähigen Kohlenstoffmatrix eingebettet sein. Als Katalysator wird üblicherweise α-MnO₂ eingesetzt⁴⁶². Die in Tabelle 33 aufgelisteten Werte für die Kapazität und die Energiedichte berücksichtigen nicht das Gewicht der Kathode. Die Nennspannung bei der Entladung wird gemäß Scrosati et al. mit einem Wert von $U = 2,6 \text{ V}$ belegt. Der Wert bei Ladung der Zellen weicht von diesem signifikant ab $U_{Lade} = 3,5 \text{ V}$ ⁴⁶³,

sodass die Energiewirkungsgrade der Technologie derzeit noch gering sind. Die Angaben der Werte auf Basis der Masse aller Zellkomponenten weichen derzeit noch stark von den theoretischen Angaben ab. So wurden spezifische Kathodenkapazitäten von $Q_m = 500$ bis 700 Ah/kg^{462} oder Zellenergiedichten von $E_m = 344 \text{ Wh/kg}^{464}$ berichtet. Für die Bewertung wird ein Bewertungsfaktor von $BW(E_{m-LiB}) = BW(E_{V-LiB}) = 10$ angesetzt, unabhängig davon, ob frei verfügbare Luft- oder gespeicherter Sauerstoff als Aktivelektrodenmaterial eingesetzt wird.

Tabelle 33: Aufstellung verschiedener Li-O₂-Zellkonzepte⁴⁶⁵

Elektrolyt	Reaktion	U _{OCV} [V]	Q _m ^o [Ah/kg] ^a	E _m ^o [Wh/kg] ^b
aprotisch	2Li + O ₂ ↔ Li ₂ O ₂	2,91	3.862	11.248
aprotisch	4Li + O ₂ ↔ 2Li ₂ O	2,96	3.862	11.425
protisch, Säure (H ₂ SO ₄)	4Li+O ₂ +2H ₂ SO ₄ ↔2Li ₂ SO ₄ +2H ₂ O	4,27	255	1.091
protisch, Base (KOH)	4Li + O ₂ ↔ 2Li ₂ O	3,45	1.681	5.789

[a]: Spezifischer Wert unter Berücksichtigung der Masse von Li; [b]: spezifischer Wert unter der Berücksichtigung einer idealen Li-Metallanode ohne Berücksichtigung der Masse von O₂.

5.3.2.2 Leistungsdichte

Im Gegensatz zu den übrigen betrachteten Batterien, handelt es sich bei Li-O-Batterien um Hybridbatteriebrennstoffzellen. Für diese muss kathodenseitig O₂ von einem externen Speicher (O₂-Batterien) oder aus der Umgebung (Luftbatterien) zugeführt werden. In den meisten Laborzellkonzepten erfolgt dies durch Diffusion von O₂ durch eine poröse Teflonmembran⁴⁶⁶. Um die, für die Anwendung in EVs oder HEVs, ausreichende Leistungsdichte zu erreichen, muss ein Zellkonzept eingesetzt werden, das aktiv für eine ausreichende Zuführung von O₂ sorgt⁴⁶⁷. Die Löslichkeit von O₂ im eingesetzten Lösungsmittel stellt dabei einen wichtigen Faktor für die Leistungsfähigkeit dar⁴⁶⁵. Es existieren in diesem Zusammenhang erste Ansätze den mit O₂ gesättigten Elektrolyten mit einem Pumpsystem umzupumpen⁴⁶⁸. Die resultierende Leistungsdichte von Li-O-Zellen ist dabei nicht publiziert. Bei Li₂O₂ handelt es sich um einen elektrischen Isolator⁴⁶¹. Der Bewertungs-faktor für den Partikelradius wird demnach mit einem minimalen Faktor belegt ($BW(d_{HEV}) = 1$). Das Elektrodenpotential der Kathode liegt unterhalb des anodischen Zersetzungspotentials konventioneller organischer Lösungsmittellektrolyte. Dennoch führt die hohe Reaktivität der gebildeten Sauerstoffradikale, Superoxid O₂⁻ und Peroxid O₂²⁻, zu vielfältigen Degradationsreaktionen des Elektrolyten⁴⁶⁹⁻⁴⁷⁰. Für Luftzellen muss weiterhin die Aufnahme von H₂O aus der Luftfeuchte beachtet werden. In Verbindung mit Elektrolyten die empfindlich gegenüber Hydrolyse sind (z.B. LiPF₆), führt dies zu zusätzlichen Degradationsreaktionen⁴⁷¹. Demnach wird der Wert für die Bewertung der Elektrolytstabilität $BW(\Delta U) = 1$ gesetzt. Die im Vergleich zu anderen Kathoden geringe Nennspannung ($BW(U) = 2,6$) führt weiterhin dazu, dass mehr Zellen benötigt werden, um eine bestimmte Systemspannung zu generieren. Abschließend wird Li-O₂-Batterien eine geringe Leistungsdichte zugeordnet.

5.3.2.3 Lebensdauer

Die im Kapitel 5.3.2.2 geschilderten Degradationsprozesse des Elektrolyten führen zu einer geringen Lebensdauer von Li-O-Zellen. In diesem Zusammenhang werden Zellkonzepte mit Festelektrolyten⁴⁷², hydrophoben ionischen Flüssigkeiten⁴⁷¹, Elektrolytschichten⁴⁶⁶ oder

neuen organischen Lösungsmitteln^{463, 473} erforscht. Es wird weiterhin von einer Dreiphasenreaktion für die ORR und die OER ausgegangen^{80, 474}. Dies führt dazu, dass die mechanische Degradation durch den Volumeneffekt ($\Delta V = 100\%$) stärkere Auswirkungen haben kann, als in konventionellen Batterien. Es muss der Kontakt zum Katalysator und zur elektrischen Leitfähigkeitsmatrix vorliegen, damit die Reaktion erfolgen kann. Ein weiterer Degradationseffekt ist die mögliche Ausfällung von Li_2O_2 in Kohlenstoffporen während der Zyklierung. Dies kann zum Verstopfen von aktiven Zentren gegenüber der Benetzung mit dem Elektrolyten führen⁴⁷⁵.

5.3.2.4 Sicherheit

Die Werte für die Starttemperatur und die Reaktionsenthalpie der thermischen Zersetzung wurden im Rahmen der Literaturstudie nicht gefunden. Chalasani et al. untersuchten die thermische Stabilität diverser Elektrolyte gegenüber Li_2O_2 ⁴⁷⁰. Demgemäß tritt für LiPF_6 basierte Elektrolyte bereit ab $50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Zersetzung zu OPF_2OLi und LiF auf. Elektrolyte auf Basis von LiBF_4 oder LiBOB zersetzten sich dagegen nicht im getesteten Temperaturbereich. Eine höhere thermische Stabilität des Elektrolyten gegenüber der entladenen Kathode, wird für Polymerfestelektrolyte erhalten $T_{\text{Onset}}(\text{PEO}) \approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ ⁴⁶⁹. Für die Bewertung wird, diesen Untersuchungen entsprechend, ein Bewertungsfaktor für die thermische Stabilität konventioneller organischer Lösungsmitttelektrolyte von $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = 1$ angenommen. Für die Reaktionsenthalpie, die nicht veröffentlicht ist, wird ebenfalls von einem Bewertungsfaktor von $\text{BW}(\Delta H) = 1$ ausgegangen, da die Reaktion mit O_2 maximale Reaktionsenthalpien ergibt. Ein mögliches Schmelzen der Kathode kann vernachlässigt werden ($\text{BW}(T_{\text{Smp}}) = 10$). Da die Zellen im geladenen Zustand (mit O_2) assembliert werden, benötigen diese eine Li-Quelle. Somit muss das Schmelzen der Li-Metallanoden in derzeitigen Zellen berücksichtigt werden. Der Bau von entladenen Zellen mit Li_2O_2 stellt aufgrund der Reaktivität des Materials hohe Ansprüche an den Produktionsprozess (Argonatmosphäre). Da Li-Metall als Anode aufgrund der mangelnden Sicherheit ausgeschlossen wird (siehe Kapitel 5.3.4.4), erfolgt auch für derzeitige Li- O_2 -Zellen ein Ausschluss für die betrachteten Applikationen.

5.3.2.5 Kosten- und Rohstoffbetrachtung

Die Bewertungsfaktoren für die Kosten und Rohstoffe können mit maximalen Werten belegt werden. Dabei wird das Katalysatormaterial $\alpha\text{-MnO}_2$ und Li als Anodenmaterial berücksichtigt.

5.3.2.6 Bewertung

Die Bewertungsfaktoren für Li-O-Batterien auf Basis von aprotischen Lösungsmitteln sind in Abbildung 132 skizziert. Die Bewertung der Leistungsdichte, der Sicherheit und der Lebensdauer sind demnach mit minimalen Faktoren belegt, während die Beurteilung der Energiedichte, der Rohstoffe und für die Kosten maximale Faktoren aufweisen. Das geringe Potential hinsichtlich der Leistungsdichte der Zellen, führt zu einem Ausschluss für die Anwendung in HEVs. Die Lebensdauerprobleme, die aus der hohen Reaktivität der Li_xO_2 -Spezies gegenüber dem Elektrolyten, dem hohen Volumeneffekt und der Komplexität des Reaktionsmechanismus (Dreiphasenreaktion) herrühren, resultieren in einem Ausschluss für stationäre Anwendungen. Die Sicherheitsprobleme, verbunden mit dem notwendigen Einsatz von Li-Metall als Li-Quelle in derzeitigen Zellkonzepten und der hohen Reaktivität der Li_xO_2 -Spezies gegenüber dem Elektrolyten führen zu einem Ausschluss für alle betrachteten Applikationen.

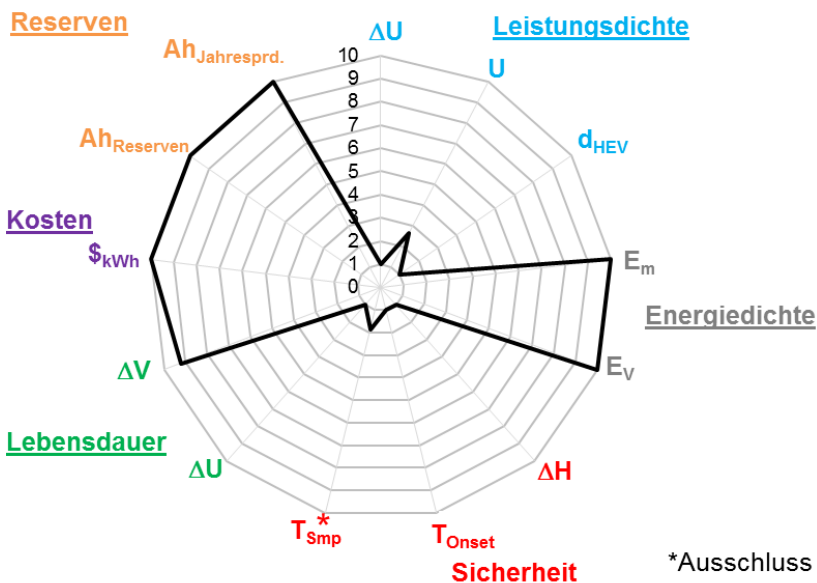
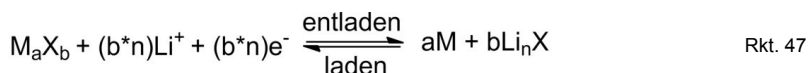


Abbildung 132: Bewertung von Sauerstoffkathoden (Li_2O_2).

5.3.3 Eisen-(III)-oxidanode

Übergangsmetallverbindungen, mit dem allgemeinen Aufbau M_aX_b , können in Konversionsreaktionen mit Li, Ladung speichern⁴⁷⁶⁻⁴⁷⁸. Je nach dem eingesetzten Element X, handelt es sich um Oxide, Nitride, Phosphide, Sulfide, Hydride oder Fluoride (X: O, N, P, S, H oder F). Der Redoxprozess kann gemäß Rkt. 47 beschrieben werden⁴⁷⁹.



Die Nennspannung der verschiedenen Verbindungen variiert in einem großen Bereich zwischen 0,2 V für Cr_2O_3 ⁴⁸⁰ bis zu 3,5 V für FeF_3 ⁴⁸¹, je nach dem eingesetzten Übergangsmetall (M: Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Ru) und dem eingesetzten Element X. Somit kann die Verbindungsklasse sowohl als Anode, als auch als Kathode eingesetzt werden. Im Rahmen der Literaturanalyse verschiedener Übergangsmetallverbindungen, wird Fe_2O_3 als ein potientiell Anodenmaterial für LiBs identifiziert. Aufgrund der Nennspannung von $U = 0,8 \text{ V}$ ⁴⁸², kann der Volumeneffekt von $\Delta V \approx 100 \%$ ⁴⁸² durch die Nanodimensionierung der Partikel ausgeglichen werden, da das Potential der Elektrode innerhalb des Stabilitätsbereichs der meisten Elektrolyte liegt. Der theoretische Wert der spezifischen Kapazität $Q_m^0 = 1.007 \text{ Ah/kg}$ wird in realen Systemen ($Q_m = 900 \text{ Ah/kg}$), im Vergleich zu anderen Konversionselektroden, daher nur leicht unterschritten. Der Redoxprozess basiert allerdings auf der Bildung von Li_2O_2 in aprotischen Elektrolyten⁴⁸³. Dieser wird durch Fe-Nanopartikel beschleunigt. Daher handelt es sich um eine Mehrkomponentenreaktion, in der die Eisenspezies, Li^+ oder Li_2O_2 sowie Elektronen (Leitfähigkeitsadditiv) anwesend sein müssen. Aufgrund des isolierenden Charakters von Li_2O_2 (siehe Kapitel 5.3.2), stellt dies hohe Anforderungen an den Elektrodenaufbau. Zudem weisen das Peroxid und das intermediär gebildete Superoxid hohe Reaktivitäten gegenüber dem Elektrolyten auf⁴⁷⁰. Aufgrund mangelnder Kennwerte für das Material, kann eine detailliertere Bewertung nicht durchgeführt werden. Der Einsatz von Fe_2O_3 als Anode stellt eine Möglichkeit dar, die

Bildung von Li-O-Spezies elektrochemisch zu nutzen, ohne auf die in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Nachteile einer gasförmigen Elektrode lösen zu müssen. Zudem ist mit dem Einsatz von Li-O in der Anode kein Einsatz von Li-Metall oder einer Lithiierung der LiB-Anode vor Assemblierung der Zellen notwendig.

5.3.4 Lithiummetallanode

Die ersten Lithiumakkumulatoren basierten auf Lithiummetallanoden. Diese gewährleisteten die höchsten gravimetrischen Energiedichten aller betrachteten Anoden. Allerdings konnte sich die Technologie aufgrund von Sicherheitsproblemen nicht durchsetzen⁴⁸⁴. Der im Anhang angegebene Wert von $Q_m^0 = 3.861 \text{ Ah/kg}$ ist, im Gegensatz zu den übrigen Elektrodenmaterialien, bezogen auf die geladene Anode (siehe Tabelle 55). Praktisch werden Werte zwischen $Q_m = 22$ bis 2.150 Ah/kg erreicht⁴⁸⁵. Diese variieren in Abhängigkeit von dem eingesetzten Elektrolytsystem sehr stark. Der Unterschied zwischen theoretischen und praktischen Werten ist auf folgende Faktoren zurückzuführen⁴⁸⁴:

- in den ersten Zyklen werden, aufgrund der Bildung einer Anoden-SEI, hohe irreversible Kapazitäten erhalten,
- durch den hohen Volumeneffekt ($\Delta V = 100 \%$) wird diese während der Zyklierung regelmäßig neu ausgebildet,
- der Kontaktverlust von unregelmäßig (dendritisch) abgeschiedenem Li,
- und die Formierung einer SEI-Schicht auf unregelmäßig abgeschiedenem Li.

5.3.4.1 Energiedichte

Die Relevanz der SEI führt zu einem hohen Einfluss des verwendeten Elektrolyten. So werden in Abhängigkeit von dem Elektrolyten coulombsche Wirkungsgrade zwischen $\eta_{Ah} = 40 \%$ (25°C , Propylencarbonat/ LiClO_4 , 1M)⁴⁸⁴ und $\eta_{Ah} = 85 \%$ (25°C , Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ Vinylencarbonat/ LiPF_6 : $1/1/0,02/1\text{M}$)⁴⁸⁶ erhalten. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass der chemische Aufbau der SEI auf Li, vergleichbar mit der SEI auf kohlenstoffbasierten Anoden ist²⁸⁹. Für die Bewertung wird eine spezifische Kapazität von $Q_m = 2.000 \text{ Ah/kg}$ angenommen. Dies resultiert in modellierten Energiedichten von $E_{m-\text{LiB}} = 520 \text{ Wh/kg}$ (siehe Kapitel 4.1). Im Zusammenhang mit einer Dichte von $\rho^0 = \rho_{\text{El}} = 0,534 \text{ g/cm}^3$ wird eine volumetrische Energiedichte von $E_{V-\text{LiB}} = 897 \text{ Wh/l}$ abgeleitet. Aufgrund des metallischen Charakters von Li, kann das Aktivmaterial gleichzeitig als Stromkollektor eingesetzt werden. Dies führt zu geringeren Passivmaterialanteilen als für konventionelle LiBs mit Bindern, Leitfähigkeitsadditiven und passiven Stromkollektoren²⁸⁹.

5.3.4.2 Leistungsdichte

Der Bewertungsfaktor zur Abschätzung der maximalen Partikelgröße wird aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Metalls mit einem maximalen Wert belegt ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 10$). In der Literatur wird kein Wert für den Li-Diffusionskoeffizienten in Li-Elektroden dokumentiert. Die Instabilität des Elektrolyten ($\text{BW}(\Delta U) = 1$) und die Ausbildung der Anoden-SEI führt demgegenüber zu hohen Widerständen für den Ladungstransfer an der Oberfläche der Elektroden. Der Bewertungsfaktor für die Nennspannung ($\text{BW}(U) = 10$), führt dazu, dass im Vergleich zu LiBs weniger Zellen für einen bestimmten Systemspannungswert benötigt werden. In kommerziellen $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ -Zellen auf Basis eines Polymerfestelektrolyten werden Leistungsdichten von $P_m = 400 \text{ W/kg}$ erreicht⁴⁸⁷. Dieser Wert ist vergleichbar mit LiBs auf Basis von Polymerfestelektrolyten⁴⁸⁸.

5.3.4.3 Lebensdauer

Da das Elektrodenpotential von Li außerhalb des Stabilitätsbereichs konventioneller Lösungsmiteleelektrolyte liegt ($\text{BW}(\Delta U) = 1$) und aufgrund des hohen Volumeneffekts ($\text{BW}(\Delta V) = 1$) wird Batterien auf Basis von metallischen Li-Anoden eine vergleichsweise

geringe Lebensdauer zugeschrieben. Kommerzielle Zellen erreichen 150 bis 500 Nennkapazitätsdurchsätze. Verglichen zu kommerziellen LiBs mit Graphitanoden ($N_{\text{Zykl}} = 1.000 - 7.000$) ist dieser Wert deutlich reduziert. Die Starttemperatur der thermischen Reaktion zwischen Li und konventionellen organischen Lösungsmittel-elektrolyten auf Basis von LiPF_6 liegt mit $T_{\text{Onset}} = 180\text{ °C}$ ⁴⁸⁹ außerhalb des für die Lebensdauer relevanten Temperaturbereichs (siehe Kapitel 4.4).

5.3.4.4 Sicherheit

Der Wert für $T_{\text{Onset}} = 180\text{ °C}$ von Li ist verglichen mit anderen Anodenmaterialien relativ hoch. Die Reaktionsenthalpie beträgt $\Delta H = 2.900\text{ J/g}$ ⁴⁸⁹. Sie ist somit höher als die von Kohlenstoff basierten Anoden; verglichen zu anderen Konversionsmaterialien ist der Wert jedoch im unteren Bereich ($\Delta H(\text{Li}_{4,4}\text{Si}) = 5.100\text{ J/g}$). Zudem wird von verschiedenen Gruppen eine Erhöhung der Starttemperatur und eine Reduktion der Enthalpie der thermischen Reaktion mit dem Elektrolyten, durch den Einsatz neuer fluorierter, organischer Lösungsmittel⁴⁸⁹⁻⁴⁹⁰ oder mit Festelektrolyten⁴⁸⁵ berichtet. Das vordringliche Problem, das im Rahmen der Zellsicherheit dargelegt wird, ist die Ausbildung von Li-Dendriten²⁷. Diese können sich während der Ladung der Zellen bilden und resultieren in einem internen Kurzschluss^{156, 416, 485}. Sie bilden sich in Abhängigkeit von der Elektrolytklasse in der Reihenfolge: Flüssigelektrolyt > Gelelektrolyt > Festelektrolyt. Selbst letztere können die Dendritbildung nicht vollständig verhindern⁴⁹¹. Ein weiterer Aspekt, der die Zellsicherheit negativ beeinflusst, ist der Schmelzpunkt von Li ($T_{\text{Smp}} = 181\text{ °C}$). Im Einklang dazu, werden in kommerziellen Li basierten Zellen Starttemperaturen des Thermal Runaway von $T_{\text{Onset}} = 125$ bis 130 °C gefunden^{484, 492}. Weiterhin lassen verschiedene Sicherheitsvorfälle von Li-Metallbatterien darauf schließen, dass die Anodenchemie zu unlösbaren Sicherheitsproblemen führt. In der Folge werden Li-Metallanoden für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen.

5.3.4.5 Kosten- und Rohstoffbetrachtung

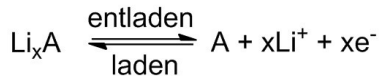
Die Kosten, die Reserven und die jährliche Förderung von Li werden in der vorliegenden Arbeit nicht als problematisch bewertet (siehe Kapitel 4.5 und 4.6). Aufgrund der hohen spezifischen Kapazität werden dem Material hohe Bewertungsfaktoren für die drei Faktoren zugeordnet.

5.3.4.6 Bewertung

Die Bewertungsfaktoren für Li-Anoden sind in Abbildung 133 skizziert. Die Kosten, die Rohstoffreserven und die Energiedichte sind mit maximalen Faktoren belegt. Dahingegen sprechen die Stabilität des Elektrolyten beim anliegenden Elektrodenpotential ($\text{BW}(\Delta U)$) und der Schmelzpunkt ($\text{BW}(T_{\text{Smp}})$) von Li für Probleme in Hinblick auf die Leistungsdichte, die Lebensdauer und die Sicherheit von Li-Metallbatterien. Diese Faktoren, zusammen mit dem im Kapitel 5.3.4.4 diskutierten Prozess der Dendritbildung, führen zum Ausschluss des Materials für die betrachteten Applikationen.

5.3.5 Siliziumanode

Silizium bildet mit Li intermetallische Verbindungen aus. Damit können sie, genau wie Sn, Zn, Al, Mg, Pb, Bi, Sb, Cd, As, Ge, Au, Pt, Ag und In den sogenannten Legierungselektroden zugeordnet werden⁴⁹³. Diese stellen überwiegend potentielle Anoden für LiBs dar und weisen durchweg hohe theoretische, gravimetrische und volumetrische Kapazitäten auf. Dies kann auf den in Rkt. 48 skizzierten Redoxprozess zurückgeführt werden, in dem der Lithierungsgrad der Legierung Li_xA durchweg mehr als $x > 1$ beträgt. Da Li zudem, nicht atomar sondern als Li^+ in den Verbindungen vorliegt, kann die volumetrische Kapazität von Li-Metallanoden theoretisch überschritten werden⁹³.



Rkt. 48

Von den möglichen Elementen scheiden Pt (40 \$/g) \approx Au (40 \$/g) \gg Ge (0,9 \$/g) $>$ Ag (0,7 \$/g) $>$ In (0,5 \$/g) aufgrund der spezifischen Materialkosten aus. Diese führen zu Investitionskosten von erheblich mehr als 100 \$/kWh, allein auf Grundlage des Aktivmaterials der Anode. Cd, As und Pb werden aufgrund ihrer Toxizität nicht in die Bewertung aufgenommen. Die Li-Legierungen von Mg, Al und Zn sind spröde und neigen bei der Zyklierung zu feinen Pulvern zu zerfallen^{93, 493-495}, sodass sie ebenfalls nicht berücksichtigt werden. Die Applikation von Sb als Anodenmaterial wird von verschiedenen Gruppen verfolgt⁴⁹⁶. Die Lithierungsgrade von Li_xBi und Li_xSb betragen maximal $x = 3$ ⁴⁹⁷, sodass theoretische, spezifische Kapazitäten von $Q_m^0 = 350$ und 564 Ah/kg resultieren. Diese Werte sind im Vergleich zu denen von Graphitanoden geringer beziehungsweise nur geringfügig erhöht, sodass Bi und Sb in der folgenden Bewertung nicht berücksichtigt werden. Si und Sn sind somit die einzigen Materialien, die potentielle Materialien für zukünftige LiBs darstellen.

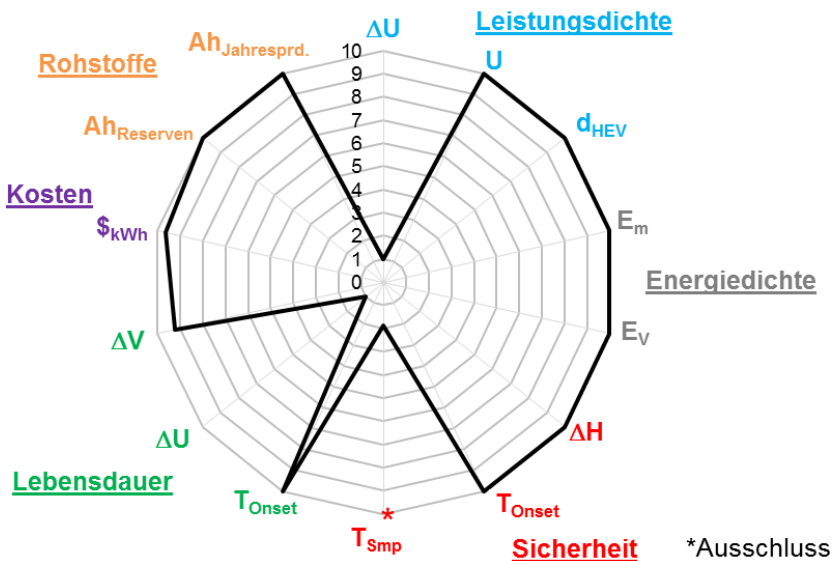


Abbildung 133: Bewertung von Lithiumanoden.

5.3.5.1 Energiedichte

Der maximale Lithierungsgrad für Si beträgt $x = 4,4$. Die theoretische spezifische Kapazität beträgt $Q_m^0 = 4.200 \text{ Ah/kg}$. Gemeinsam mit einer Nennspannung von $U = 0,44 \text{ V}$ ⁸⁶, können in LiBs mit $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ als Kathode (Kompositkathode) somit theoretische Energiedichten von $E_m^0 = 852 \text{ Wh/kg}$ erhalten werden. Mit Schwefelkathoden ergibt sich ein theoretischer Wert von $E_m^0 = 2.391 \text{ Wh/kg}$. In derzeitigen Laborzellen werden spezifische Kapazitäten von $Q_m = 1.400 \text{ Ah/kg}$ erreicht⁸⁸. Dies führt zu postulierten Energiedichten von $E_{m\text{-LiB}} = 371 \text{ Wh/kg}$ und somit zu einem Bewertungsfaktor im oberen Bereich der bewerteten Anodenmaterialien ($\text{BW}(E_{m\text{-LiB}}) = 6,7$). Die erhebliche Diskrepanz zwischen theoretischer und praktischer spezifischer Kapazität ist auf die hohe irreversible Kapazität in den ersten Zyklen,

aufgrund der Bildung einer SEI auf Si zurückzuführen⁴⁹⁸. Zudem führt ein Volumeneffekt von $\Delta V = 312\%$ zu Kontaktverlusten und somit zum irreversiblen Verlusten von Aktivmaterial²⁴². Die volumetrische Energiedichte erreicht $E_{V-LiB} = 621 \text{ Wh/l}$, sodass in LiBs mit Kompositkathoden Reichweiten von bis zu 400 km in EVs erreicht werden können (siehe Kapitel 4.1).

5.3.5.2 Leistungsdichte

Das Potential von Si-Anoden spricht für hohe Leistungsdichten von darauf basierenden LiBs ($BW(U) = 7,5$). Der Lithiumdiffusionskoeffizient ist mit $\tilde{D}_{Li} = 1,86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ vergleichbar mit dem von TiO_2 -Anoden⁹². Der Bewertungsfaktor für den maximalen Partikeldurchmesser liegt daher im unteren Bereich der berücksichtigten Anodenmaterialien $BW(d_{HEV}) = 1,3$. Geringe Partikelgrößen können im Zusammenhang mit dem Stabilitätsfenster konventioneller organischer Lösungsmitelelektrolyte realisiert werden $BW(\Delta U) = 10$. Allerdings wird ein großer Teil der Ladung in Potentialbereichen unterhalb von 0,4 V entladen. In diesem Zusammenhang wird die Bildung einer Anoden-SEI diskutiert⁴⁹⁸. Hohe Oberflächen, die aus den geringen Partikeldimensionen folgen, haben somit eine verstärkte Reduktionsrate des Elektrolyten zur Folge. Die Bildung der SEI hat eine Erhöhung des Widerstands und damit eine Verringerung der Leistungsdichte zur Folge. Somit werden Si-Anoden mit konventionellen organischen Lösungsmitteln geringe Leistungsdichten zugeschrieben. Beim Einsatz von elektrochemisch stabilen Elektrolyten könnte diese jedoch signifikant erhöht werden.

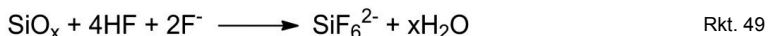
5.3.5.3 Lebensdauer

Eine Vielzahl von Autoren stellt Si-Partikel oder -Drähte in nanoskalaren Dimensionen dar, um den hohen Volumeneffekt ($\Delta V = 312\%$) des Materials zu kompensieren^{242, 441, 495}. In situ TEM-Untersuchungen untermauerten den positiven Effekt des Einsatzes von Nanoröhren auf die Zyklierbarkeit der Materialien⁴⁹⁹. In diesem Zusammenhang wurden ebenfalls Nanodrähte mit einer Kernhüllestruktur⁸⁸, die Ausbildung von Intermetallsiliziumlegierungen⁹² oder mit Si-Nanodrähten⁵⁰⁰ berichtet. Der Effekt der Nanodimensionierung führt zu einer verstärkten Reduktionsrate des Elektrolyten und somit zu verstärkter Alterung⁴⁹⁸. Die daraus resultierende SEI ist ähnlich aufgebaut wie die Oberflächenschicht auf kohlenstoffbasierten Anoden⁴⁹⁸. Der Volumeneffekt von Si führt zur mechanischen Degradation des Aktivmaterials und der bestehenden SEI, sodass die Schicht während der Zyklierung regelmäßig neu gebildet werden muss⁹². Der Volumeneffekt von Si ist der höchste aller betrachteten Elektrodenmaterialien ($BW(\Delta V) = 1$).

5.3.5.4 Sicherheit

In Analogie zu kohlenstoffbasierten Anoden, steigt mit zunehmendem Lithierungsgrad und abnehmender Partikelgröße die Reaktionsenthalpie, während die Starttemperatur der thermischen Zersetzung sinkt⁵⁰¹. Letztere ist mit herkömmlichen, organischen Lösungsmitelelektrolyten auf Basis von LiPF_6 vergleichbar mit der von Graphitanoden. So charakterisierten Profatilova et al. eine Onsettemperatur von etwa 80 °C für geladene Si-Anoden mit einem Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten¹²⁵⁻¹²⁶. Durch Variieren der SEI von nano-skalaren Si-Partikeln durch Zugabe von Additiven (Fluorethylencarbonat, Vinylencarbonat) ist nach den Autoren eine Erhöhung von T_{Onset} um bis zu 50 °C möglich. Mit LiTFSI als Leitsalz wird der Mechanismus der thermischen Degradation verändert¹²⁵. Es treten vergleichbare Starttemperaturen wie mit LiPF_6 und höhere Reaktionsenthalpien bei geringen Temperaturen auf. Dies steht im Gegensatz zum Mechanismus für kohlenstoffbasierte Anoden und wird auf die ausbleibende Bildung von stabilisierenden SiF-Oberflächenschichten zurückgeführt. Diese entstehen mit dem freien F⁻ aus der thermischen Zersetzung von LiPF_6 (siehe Kapitel 5.4).

Die Reaktionsenthalpie wurde von Park et al. in konventionellen Flüssigelektrolyten charakterisiert⁵⁰¹. In Abhängigkeit von der Partikelgröße wurden mit einem Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat/ LiPF₆-Elektrolyten Werte von 5.100 J/g für 5 µm große Partikel und 19,2 kJ/g für 30 nm skalierte Partikel charakterisiert. Diese Werte sind wesentlich höher als für kohlenstoffbasierte Interkalationselektroden ($\Delta H(\text{LiC}_6) = 2.250 \text{ J/g}$). Vergleichbare Ergebnisse wurden von Zhao et al. für die thermische Reaktion von Si/C-Kompositen mit konventionellen organischen Lösungsmitteln erhalten ($\Delta H = 4.400 \text{ J/g}$)⁵⁰². In beiden Studien beträgt die Starttemperatur etwa $T_{\text{Onset}} = 130 \text{ °C}$ ⁵⁰¹⁻⁵⁰². Der im Vergleich zu den Studien von Profatlova et al. erhöhte Wert könnte auf das verstärkte Abfangen von HF durch intermediär gebildetes SiO₂ an der Oberfläche der Anode zurückgeführt werden (Rkt. 49)¹²⁶.



Im Gegensatz dazu fanden Dahn et al. geringere spezifische Enthalpien für Si als mit Graphitanoden bei der thermischen Reaktion mit konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten auf Basis von LiPF₆ oder LiBOB⁵⁰³. Dies kann auf die erhöhten Partikeldurchmesser von 44 µm in Verbindung mit einer, im Vergleich zu den Graphitanoden, dickeren SEI erklärt werden. Die dickere Passivschicht führt zu einer verringerten Reaktivität des Aktivmaterials. Diesen Ergebnissen zufolge, spielt die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anode (SEI-Dicke, -Zusammensetzung, -Löslichkeit, -Oberfläche) eine große Rolle für die Sicherheitseigenschaften von Si. Für die Bewertung wird eine Starttemperatur von $T_{\text{Onset}} = 80 \text{ °C}$ und eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 5.100 \text{ J/g}$ angenommen.

Zusätzlich ist gegenüber Graphitanoden die Nennspannung erhöht, sodass die Li-Abscheidung weniger wahrscheinlich ist⁹³. Dies führt dazu, dass die Sicherheitsprobleme durch Lithiumdendritenbildung verringert sind.

5.3.5.5 Kosten- und Rohstoffbetrachtung

Die Erdkruste besteht zu etwa 25,8 m-% aus Si. Die jährliche Förderung ist zudem im Zusammenhang mit der Verwendung im technischen Bereich sehr hoch. In der Folge werden dem Material maximale Bewertungsfaktoren für die Reserven $\text{BW}(\text{Ah}_{\text{Reserven}}) = 10$ und die jährliche Förderung $\text{BW}(\text{Ah}_{\text{Jahresprd.}}) = 10$ zugeschrieben. Die spezifischen Kosten des Materials betragen $\$_{\text{kWh}} = 0,55 \text{ \$/kWh}$ und liegen somit deutlich unterhalb der Kosten für Ti oder Sn basierte Anoden.

5.3.5.6 Bewertung

Die Bewertungsfaktoren für Si-Anoden sind in Abbildung 134 skizziert. Die Kosten und die Rohstoffreserven sind mit maximalen Faktoren belegt. Dahingegen sind die Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte, die Sicherheit und die Lebensdauer im mittleren bis unteren Bereich der jeweiligen Skalen. Der Wert für die Starttemperatur ist wie die Enthalpie der thermischen Reaktion mit dem Elektrolyten stark abhängig vom eingesetzten Si-Material und dem Elektrolyten. Eine Erhöhung der Stabilität des Elektrolyten führt demnach zu einer Optimierung der Faktoren (Abbildung 134-punktierte Linie). Des Weiteren könnte so eine Verringerung der Partikelgröße realisiert werden, die für die Leistungsdichte (d_{HEV}) und den Volumeneffekt (ΔV) notwendig ist. Eine Lösung dieser Herausforderungen würde zu LiBs mit relativ hohen Energiedichten führen.

5.3.6 Zinnanode

5.3.6.1 Energiedichte

Wie Si-Anoden bildet Sn, entsprechend der Reaktion mit Li in Rkt. 48, eine Li_{4,4}Sn-Legierung aus ($x = 4,4$). Die theoretische Kapazität beträgt danach $Q_m^0 = 960 \text{ Ah/kg}$. Für praktische

Elektroden können Werte von etwa $Q_m = 600 \text{ Ah/kg}$ ⁵⁰⁴ erhalten werden. Gemeinsam mit einer Elektrodendichte von $\rho_{\text{El}} = 0,8 \text{ g/cm}^3$, resultiert dies in modellierten Energiedichten von $E_{\text{m-LiB}} = 314 \text{ Wh/kg}$ und $E_{\text{V-LiB}} = 510 \text{ Wh/l}$ mit Kompositkathoden. In der Regel wird $\alpha\text{-Sn}$ eingesetzt⁵⁰⁵, das sich im Laufe der Zyklierung jedoch amorphisiert.

5.3.6.2 Leistungsdichte

Verglichen zu anderen Anodenmaterialien, weisen Sn-Anoden hohe Li-Diffusionskoeffizienten auf ($\text{BW}(d_{\text{HEV}}) = 5,8$). Zusammen mit dem Elektrodenpotential, das den Stabilitätsbereich des Elektrolyten geringfügig unterschreitet ($\Delta U = 0,13 \text{ V}$) und der Spannung von resultierenden LiBs ($\text{BW}(U) = 8,5$), werden hohe potentielle Leistungsdichten abgeleitet. In Lithiumhalbzellen mit Zinnekathoden, die auf Cu-Nanodrähten aufgebracht wurden und einem Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten konnte von Bazin et al. Entladeraten von 6 C generiert werden⁵⁰⁵, sodass die positiven Kenndaten bestätigt werden.

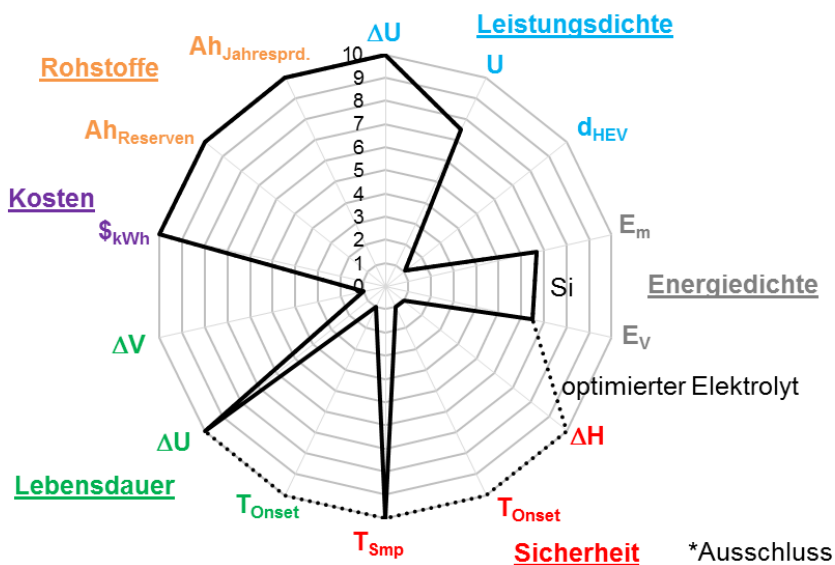


Abbildung 134: Bewertung von Siliziumanoden.

5.3.6.3 Lebensdauer

Der Unterschied zwischen theoretischer und praktischer Kapazität resultiert, wie für Si-Anoden, aus der Bildung einer Anoden-SEI und Kontaktverlusten durch den Volumeneffekt ($\Delta V = 258 \%$). Dieser ist geringer als der von Si-Anoden, jedoch im Vergleich zu anderen Konversionselektroden, im unteren Bereich der Bewertungsskala ($\text{BW}(\Delta V) = 3,1$). Er wird als Hauptursache für die begrenzte, zyklische Lebensdauer von Sn-Elektroden genannt⁵⁰⁶. Diese beträgt zwischen 10 und 30 Nennkapazitätsdurchsätze für unbehandelte Sn-Anoden mit Partikelradien im μm -Bereich^{254, 370, 507}. Lösungsansätze für diese Problematik werden beispielsweise von Kim beziehungsweise Fang et al durch die Nanodimensionierung der Sn-Partikel und durch die Einbettung in eine Kohlenstoffmatrix erreicht⁵⁰⁷⁻⁵⁰⁸. Die resultierenden Sn/C-Komposite zeigten Zyklenzahlen von deutlich mehr als 30 beziehungsweise 40 Zyklen mit spezifischen Kapazitäten von 400 beziehungsweise 600 Ah/kg. Eine weitere Möglichkeit die Auswirkungen des Volumeneffekts zu minimieren, stellt der Einsatz von Sn_xM_z -Intermetalllegierungen dar⁵⁰⁸. Dabei wird die Zugabe verschiedener Metalle diskutiert (M: Ni,

Co,...), die nach einem Formierungsprozess durchweg eine inaktive, stabilisierende Matrix bilden³⁷⁰. Die Sn_3Ni_4 -Legierung, deren Formierung in Rkt. 50 skizziert ist, weist innerhalb dieser Stoffgruppe die höchsten Zyklenstabilitäten auf²⁵⁴.



Der Ni-Gehalt führt zwar zu einer Erhöhung der Investitionskosten. Bei einer spezifischer Kapazität von $Q_m = 553 \text{ Ah/kg}$ ³⁷⁰ und einer Nennspannung von $U = 0,32 \text{ V}$ ⁵⁰⁹, ergeben sich spezifische Kosten von $\$_{\text{kWh}} = 11,5 \text{ \$/kWh}$. Dies führt dazu, dass mit dem Material die Zielkosten von $100 \text{ \$/kWh}$ erreicht werden können und es somit im Gegensatz zu Sn in der weiteren Betrachtung berücksichtigt wird (siehe Kapitel 4.5). Auf Basis dieses Ansatzes wurde beispielsweise der Einsatz von Intermetalllegierung/C-Kompositen ($\text{Sn}_{0,31}\text{Co}_{0,28}\text{C}_{0,41}$) mit hohen spezifischen Kapazitäten $Q_m = 500 \text{ Ah/kg}$ beschrieben⁵¹⁰.

5.3.6.4 Sicherheit

Neben dem Kontaktverlust, führt der Volumeneffekt in Verbindung mit dem, im Vergleich zu anderen Elektroden, geringen Schmelzpunkt des Metalls ($T_{\text{Smp}} = 232 \text{ °C}$) zur Ausbildung von nadelförmigen, haarkristallinen Metallwhiskern, die zu internen Kurzschlüssen führen können⁵¹¹. Dieses Problem wird in Intermetalllegierungen eingedämmt. In der Literaturrecherche konnten keine Werte für die Starttemperatur und die Enthalpie gefunden werden. Auf Grundlage des Zusammenhanges zwischen Energiegehalt und den Werten für T_{Onset} und ΔH (siehe Kapitel 4.4) werden Bewertungsfaktoren von $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = \text{BW}(\Delta H) = 5$ angenommen. Der geringe Wert des Schmelzpunktes führt zum Ausschluss von reinen Sn-Elektroden für die betrachteten Applikationen (siehe Kapitel 4.4). Die variierenden Eigenschaften der Intermetalllegierungen führen dazu, dass Sn_yM_z -Anoden auf Basis der Bewertungsfaktoren für Sn trotzdem in die Bewertung aufgenommen werden.

5.3.6.5 Kosten- und Rohstoffbetrachtung

Der aktuelle Zinnpreis beträgt etwa $23 \text{ \$/kg}$ ⁵¹². Daraus lassen sich spezifische Kosten von $4,98 \text{ \$/kWh}$ ableiten (siehe Kapitel 4.5). Nach dem Weltressourcenreport der USA von 2010 sind derzeit $5,2 \cdot 10^6 \text{ t}$ an Sn-Ressourcen erschlossen³⁴. Unter Berücksichtigung der spezifischen Kapazität des Materials, führt dieser Wert zu einem minimalen Bewertungsfaktor für die Rohstoffreserven $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) = 1,46$. Die Zugabe von Ni-äquivalenten in Sn_3Ni_4 führt zu einem gegenüber reinen Sn-Anoden geringeren Wert für die aus den Reserven zugängliche Ladungsmenge von $Ah_{\text{Reserven}}(\text{Sn}) = 5,0 \cdot 10^{15} \text{ Ah}$ auf $Ah_{\text{Reserven}}(\text{Sn}_3\text{Ni}_4) = 3,9 \cdot 10^{15} \text{ Ah}$. Dies führt dazu, dass Sn-Legierungen für die Applikation in stationären Anwendungen ausgeschlossen werden. Die jährliche Produktion von Sn und für Ni_3Sn_4 ist ausreichend ($\text{BW}(Ah_{\text{Jahresprd.}}) = 10$).

5.3.6.6 Bewertung

Die Bewertungsfaktoren für Sn-Anoden sind in Abbildung 135 skizziert. Der geringe Faktor für den Schmelzpunkt des Materials im Rahmen der Sicherheitsbewertung, führt zum Ausschluss von Elektroden aus reinem Sn (schwarze Linie) für die betrachteten Applikationen. Dieser Aspekt kann, genauso wie der Volumeneffekt, durch den Einsatz von Sn-Intermetalllegierungen (Ni_3Sn_4 , rote Linie) gelöst werden. Dies hat eine geringere Bewertung für die Sn-Reserven $\text{BW}(Ah_{\text{Reserven}}) \approx 1,3$ zur Folge, was in einem Ausschluss von Sn basierten Anoden für stationäre Anwendungen resultiert.

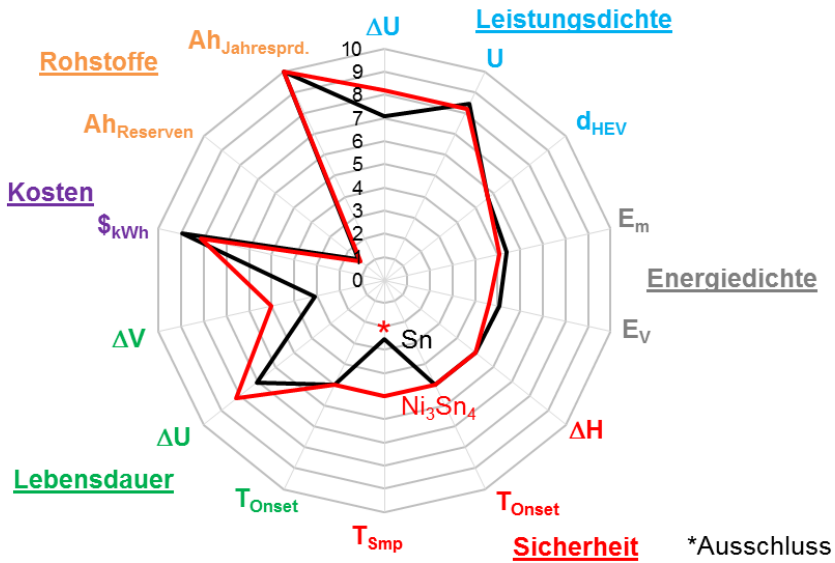


Abbildung 135: Bewertung von Zinnanoden (schwarze Linie) und der Ni_3Sn_4 -Intermetalllegierung (rote Linie).

5.3.7 Diskussion

In Kapitel 5.3 erfolgte die Bewertung verschiedener Konversionselektroden mittels des im Kapitel 4 hergeleiteten Modells auf Grundlage ihrer Kennwerte. Wie für Interkalationselektroden müssen Einflüsse auf alle betrachteten Anforderungen berücksichtigt werden. Es werden folgende Kennwerte erfasst (siehe auch Kapitel 4.7):

- für die Energiedichte wird gemäß Gl. 44 und Gl. 45 die gravimetrische E_{m-LiB} und die volumetrische Energiedichte E_{V-LiB} der Materialien in 18650 Zellen berücksichtigt (siehe Kapitel 4.1.2). Anodenmaterialien werden mit einer $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathode und Kathoden mit einer Si-Anode bewertet.
- Die Leistungsdichte wird, entsprechend der detaillierten Literaturanalyse in Kapitel 4.2.1, auf Grundlage des Partikeldurchmessers für einen Strompuls in einem Hybrid-elektrischen Fahrzeug d_{HEV} evaluiert. Dieser kann aus dem Lithiumdiffusionskoeffizienten des lithiierten beziehungsweise delithiierten Kathoden- beziehungsweise Anodenmaterials bei Raumtemperatur nach Gl. 48 berechnet werden. Daneben werden die reale Nennspannung des Materials U sowie die Differenz zwischen Nennspannung und der anodischen Zersetzungsspannung eines Standard-elektrolyten durch den Kennwert ΔU erfasst.
- Die Sicherheit wird gemäß des in Kapitel 4.4 hergeleiteten Sicherheitsschemas auf Grundlage der Starttemperatur T_{Onset} und der Enthalpie ΔH der thermischen Reaktion des geladenen Anoden- oder Kathodenmaterials mit einem Standardelektrolyten bewertet. Zusätzlich beeinflusst der Schmelzpunkt T_{Smp} der Konversionsmaterialien die Sicherheitseigenschaften.
- Die Lebensdauer wird gemäß Kapitel 4.3 anhand des Volumeneffekts ΔV in Gl. 69 und der Differenz ΔU der Zersetzungsspannung eines Standardelektrolyten und der realen Nennspannung des Elektrodenmaterials bewertet. Für Anoden wird zusätzlich die Starttemperatur T_{Onset} der thermischen Reaktion der geladenen Elektrode mit einem Standardelektrolyten berücksichtigt.
- Die Kosten werden gemäß Kapitel 4.5 anhand der spezifischen Materialkosten $\$_{kWh}$ in Gl. 70 der jeweilig enthaltenen redoxaktiven Spezies in einer Zelle mit einer $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathode beziehungsweise einer Si-Anode bewertet.
- Die Rohstoffbewertung erfolgt nach Kapitel 4.6 auf Grundlage der Kennwerte für die zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven $Ah_{Reserven}$ in Gl. 72 und aus der jährlichen Förderung $Ah_{Jahresprd.}$ in Gl. 73.

Aus den erfassten Kennwerten werden gemäß Gl. 40 in Kapitel 2.6.2 Bewertungsfaktoren $BW(x)$ anhand der linearen Skalierung zwischen den Kennwerten der schlechtesten für einen Faktor von $BW(x) = 1$ und der besten Komponente für einen Faktor von $BW(x) = 10$ berechnet. Da Konversionselektroden wesentlich stärkere Veränderungen ihres Volumens als Interkalationselektroden aufweisen, wird die Skala für den Bewertungsfaktor des Volumeneffekts $BW(\Delta V)$ neu definiert. Demnach zeigen Elektroden, die auf Konversionsprozessen basieren, um etwa eine Größenordnung erhöhte prozentuale Volumeneffekte als Interkalationselektroden. Die Enthalpie der thermischen Reaktion ΔH der Konversionselektroden mit dem Standardelektrolyten weicht ebenfalls um bis zu 100 % von den Werten von Interkalationselektroden ab, sodass die Skala für ΔH neu definiert wird. Die Stabilität der reinen Konversionsmaterialien ist im Gegensatz zu den Interkalationskathoden im Betriebsbereich von LiBs nicht limitiert. Der maximal nutzbare Lithiierungsgrad x_{Li-rev} und die Dekompositionstemperatur T_{Dekom} beeinflussen somit nicht die Lebensdauer- oder Sicherheitsbewertung. Die Skalen der übrigen Bewertungsfaktoren werden wie für Interkalationsanoden beziehungsweise -kathoden gewählt.

5.3.7.1 Quantitative Bewertung von Konversionskathoden

Die quantitative Bewertung von Li-O_2 - und Schwefelkathoden ist in Abbildung 136 dargestellt. Diese ergibt, dass die Materialien gegenüber Interkalationselektroden deutlich erhöhte Energiedichten gewährleisten. Sie weisen maximale gravimetrische Werte auf. Bezüglich der volumetrischen Energiedichte zeigen S-Elektroden, aufgrund der geringen Stempfdichte, niedrigere Werte als die meisten Interkalationskathoden. Ein weiterer Vorteil von Konversionskathoden sind die maximalen Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren. Im Falle von Luftkathoden fließt jedoch der erforderliche Katalysator nicht in die Bewertung ein.

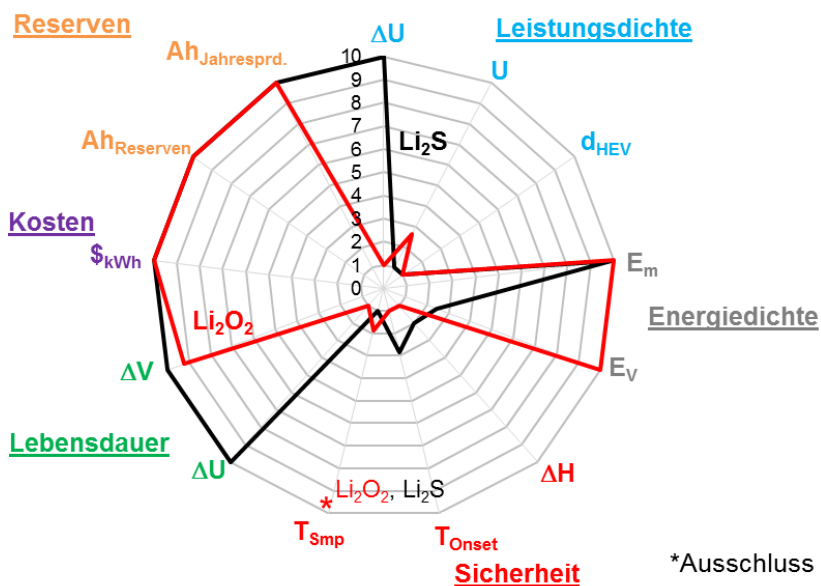


Abbildung 136: Quantitative Bewertung von Konversionskathoden.

Die Bewertungsfaktoren der Leistungsdichte sprechen dafür, dass Interkalationskathoden im Mittel höhere Leistungen aufweisen als Konversionskathoden. Letztere weisen vergleichsweise geringe Li-Diffusionskoeffizienten auf. Weiterhin ist Li_2O_2 hochreaktiv mit dem Standardelektrolyten, sodass die Reduzierung der Aktivmaterialpartikel nicht zu einer erhöhten Leistungsdichte führt. Im Falle von Schwefelkathoden muss in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, dass sich intermediär gebildete Polysulfide im Standardelektrolyten lösen. Reduzierte Partikelgrößen können somit nur dauerhaft zu erhöhten Leistungsdichten führen, wenn die Löslichkeit im Elektrolyten unterdrückt wird. Die relativ geringe Nennspannung resultierender Batterien spricht zusätzlich für geringe spezifische Leistungen. Der Einsatz von Lithiumluft- und Schwefelzellen in HEVs wird mit derzeitigen Elektrolyten daher ausgeschlossen, da Hochleistungszellen benötigen werden (siehe Kapitel 3.2.2). Die Einführung von Elektrolyten, die gegenüber der Oxidation mit reaktiven Li_xO -Spezies stabil sind beziehungsweise von Elektrolyten, die Li_xS -Spezies nicht auflösen, kann zu optimierten Leistungsdichten führen.

Die Sicherheitsbewertung von Li-O_2 und S-Kathoden führt zu einem Ausschluss beider Materialien. Dies wird mit dem reduzierten Schmelzpunkt von Schwefel begründet. Li_xO ist hochreaktiv gegenüber derzeitigen Elektrolyten. Zudem wird in aktuellen Zellkonzepten elementares Li als Anode verwendet, das wie Schwefel einen geringen Schmelzpunkt aufweist (siehe Kapitel 5.3.4). Ein vordringliches Entwicklungsfeld für O_2 -Kathoden stellt somit die Einführung neuer Zellkonzepte ohne Li dar. Die Lebensdauer beider Konversions-

kathoden wird durch den erhöhten Volumeneffekt gegenüber Interkalationskathoden deutlich reduziert. Zusätzlich limitiert die Reaktivität von Li_xO und die Löslichkeit von Li_xS mit derzeitigen Elektrolyten die Lebensdauer beider Kathoden. Der häufig verfolgte Einsatz von chemisch und thermisch stabilen Festelektrolyten wird in Zusammenhang mit dem großen Volumeneffekt der Konversionskathoden nicht als zielführend angesehen, um großskalierte Batterien darzustellen.

5.3.7.2 Quantitative Bewertung von Konversionsanoden

Die auf der Analyse der Kennwerte beruhende, quantitative Bewertung der Konversionsanodenmaterialien ist in Abbildung 137 skizziert. Lithiumanoden (grüne Linie) weisen die höchste gravimetrische und volumetrische Energiedichte auf. Innerhalb der Stoffklasse der Legierungselektroden werden Sn (schwarze Linie) und Si basierte (blaue Linie) Systeme als potentielle Kandidaten identifiziert. Bezüglich der Leistungsdichtebewertung haben die betrachteten Konversionsanoden heterogene Werte. Die Partikelgröße für einen Peakentladepuls in HEVs (d_{HEV}) nimmt in der Reihenfolge $\text{Li} < \text{Sn} \approx \text{Ni}_3\text{Sn}_4 < \text{Si}$ zu. Dieselbe Reihenfolge wird für die Nennspannung (U) erhalten, während sich für die Stabilität des Elektrolyten gegenüber dem Anodenpotential (ΔU) eine entgegengesetzte Abfolge ergibt. Für Si-Anoden ist somit eine Nanodimensionierung notwendig. Die Partikel von Sn-, Ni_3Sn_4 - und Li-Anoden können größer skaliert werden. Dies stimmt mit den kathodischen Stabilitäten des Elektrolyten gegenüber den Anodenpotentialen überein. Daraus kann abgeleitet werden, dass die bewerteten Konversionsanoden für hochleistungsfähige LiBs für HEVs eingesetzt werden können.

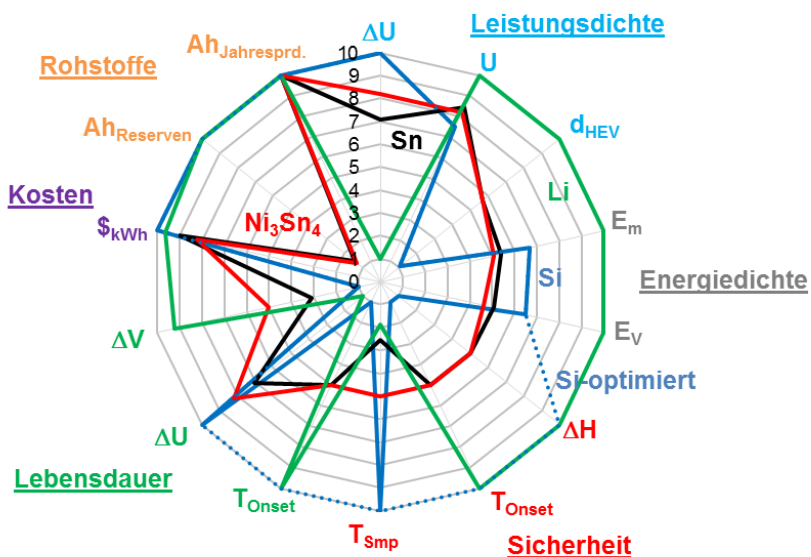


Abbildung 137: Quantitative Bewertung von Konversionsanoden.

Die Sicherheitsbewertung der Materialien führt aufgrund ihrer geringen Schmelzpunkte zu einem Ausschluss von Li- und Sn-Anoden. Für Sn-Elektroden kann diese Problematik durch die Einführung der Intermetalllegierung Ni_3Sn_4 (rote Linie) mit einem erhöhten Schmelzpunkt gelöst werden. Si-Anoden weisen hohe Enthalpien (ΔH) und geringe Starttemperaturen (T_{Onset}) der thermischen Reaktion mit konventionellen Lösungsmitttelektrolyten auf. Ein verbessertes Verhalten kann durch die Einführung stabilerer Elektrolyte und optimierter Si-Elektroden erreicht werden (blaue punktierte Linie). Die entsprechenden Werte für Sn- und

Ni_3Sn_4 basierte Anoden sind bisher nicht dokumentiert und werden daher abgeschätzt. Für Konversionsanoden muss wie für Interkalationsanoden im Rahmen der Lebensdauerbewertung neben dem Volumeneffekt ΔV und der Stabilität des Elektrolyten gegenüber dem Anodenpotential ΔU auch die Starttemperatur der thermischen Elektrolytzerersetzung T_{Onset} berücksichtigt werden. Die Stabilisierung von Si gegenüber dem Elektrolyten führt also auch zu einer höheren Lebensdauer.

Der im Vergleich zu Interkalationsmaterialien um eine Größenordnung erhöhte Volumeneffekt (ΔV) der Konversionsmaterialien führt zu einer reduzierten, mittleren Lebensdauer der Elektrodenklasse. In der Literatur werden die Auswirkungen von ΔV reduziert, indem Komposite mit inaktiven Verbundwerkstoffen dargestellt, die Partikelgröße der Aktivmaterialien reduziert oder Intermetalllegierungen generiert werden. Kleine Aktivmaterialpartikel führen für Si und Sn basierte Elektroden lediglich dann zu einer erhöhten Lebensdauer, wenn neue elektrochemisch und thermisch stabile Elektrolytsysteme eingesetzt werden. Der häufig verfolgte Einsatz von Festelektrolyten wird in Zusammenhang mit dem großen Volumeneffekt der Substanzklasse nicht als zielführend angesehen, um großskalierte Batterien darzustellen.

Ein Vorteil von Konversionselektroden sind deren geringe spezifische Kosten ($\$/\text{kWh}$) und die hohen Reservenbewertungsfaktoren für die jährliche Produktionsrate ($Ah_{\text{Jahresprod.}}$) und die erschlossenen Rohstoffreserven (Ah_{Reserven}). Sn basierte Elektroden sind die einzigen Systeme, die in Hinblick auf deren zugängliche Rohstoffreserven für die Anwendung in stationären Speichern ausgeschlossen werden.

5.3.7.3 Qualitative Bewertung von Konversionskathoden

Auf Grundlage der quantitativen kennwertgestützten Bewertung erfolgt die qualitative Analyse der Konversionselektroden. Mit Hilfe der im Kapitel 3 hergeleiteten Priorisierungsfaktoren für die Anwendung elektrochemischer Speicher in EVs, HEVs und stationären Applikationen wird eine Einschätzung abgegeben, welche Konversionselektrode für welche Applikation am besten geeignet ist.

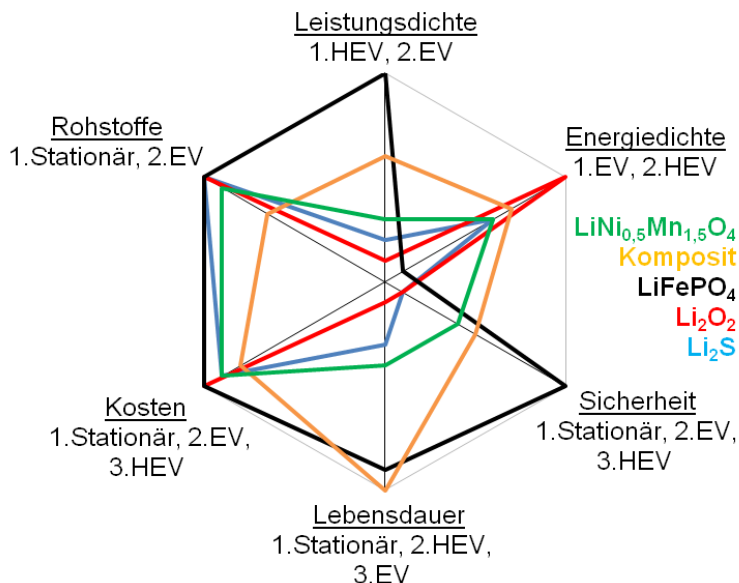


Abbildung 138: Qualitative Bewertung von Konversionskathoden im Vergleich zu LiFePO_4 , Kompositkathoden und $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Im Rahmen der Bewertung der Kathoden in Abbildung 138 sind Li-O₂-Batterien (rote Linie) somit aufgrund der hohen potentiellen Energiedichten, geringen Kosten und guten Rohstoffbewertung interessant für die Applikation in EVs. Auf Basis der schlechten Sicherheitseigenschaften sowie der geringen Lebensdauer und Leistungsdichte wird dies jedoch als problematisch eingestuft. Vor demselben Hintergrund ist auch der Einsatz in HEVs und stationären Anwendungen nicht vorteilhaft gegenüber interkalationsbasierten Systemen. Für Li₂S-Kathoden (blaue Linie) stellen die Kosten- und Rohstoffbewertungen Triebkräfte für deren Einsatz in stationären Systemen dar. Wie für Li-O₂-Batterien führen die geringen Faktoren für die Sicherheit und die Lebensdauer jedoch gegenüber Interkalationskathoden zu verringerten Potentialen.

5.3.7.4 Qualitative Bewertung von Konversionsanoden

Die qualitative Analyse von Konversionsanoden im Vergleich zu Graphitanoden (grüne Linie) ist in Abbildung 139 dargestellt. Die betrachteten Materialien eignen sich teilweise besser als Graphit, um die Reichweiten von EVs zu erhöhen. Die Zielreichweite von 500 km ($E_m(500\text{km}) = 381 \text{ Wh/kg}$, $E_v(500\text{km}) = 761 \text{ Wh/l}$, siehe Kapitel 3) wird voraussichtlich nur von Zellen auf Basis von Li-Anoden (grüne Linie) mit Kompositkathoden erreicht. Zellen mit Si-Anoden (blaue Linie) erfüllen zwar die Anforderungen an die gravimetrische Energiedichte, können den volumetrischen Zielwert jedoch nicht erreichen. Sn-basierte Anoden gewährleisten im Vergleich zu Graphitanoden lediglich eine geringe (Sn, schwarze Linie) beziehungsweise keine Erhöhung (Ni₃Sn₄, rote Linie) der Energiedichte. Während Li und Si geringere Kosten als Graphit zugeschrieben werden, sind die Rohstoffpreise für Sn und Ni₃Sn₄ höher. Dennoch können Investitionskosten von 100 €/kWh voraussichtlich unterschritten werden. Um die Zielkosten von 50 €/kWh für EVs und stationäre Anwendungen zu generieren, ist der Einsatz von Li und Si am aussichtsreichsten. Die geringere Reservenbewertung von Sn und Ni₃Sn₄ führt dazu, dass deren Einsatz in stationären Anwendungen ausgeschlossen wird.

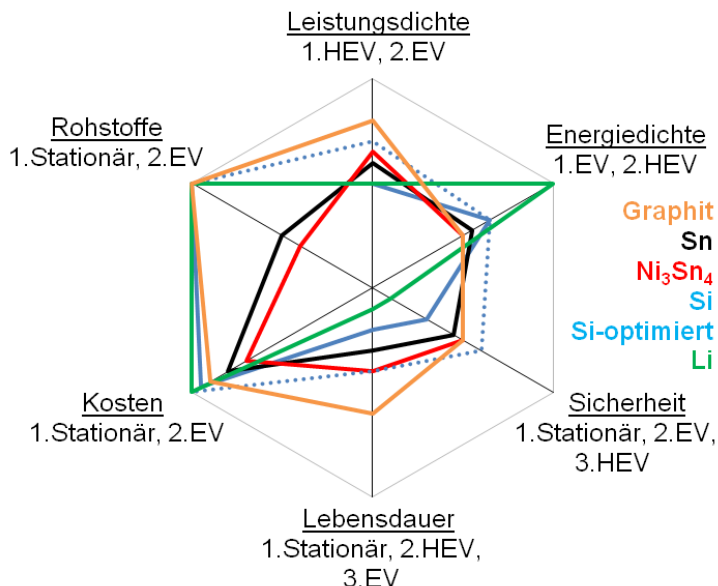


Abbildung 139: Qualitative Bewertung von Konversionsanoden im Vergleich zu Graphitanoden.

Im Gegensatz zu den Konversionskathoden werden Leistungsdichten abgeleitet, die für die Applikation in HEVs voraussichtlich ausreichen, jedoch schlechter ausfallen als für Graphit. Li weist die geringste Sicherheits- und Lebensdauerbewertung auf und wird für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen. Eine Erhöhung der thermischen und elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten gegenüber Si (blaue gestrichelte Linie) führt zu einer Erhöhung der Sicherheits- und Lebensdauereigenschaften, sodass für die Sicherheit voraussichtlich vergleichbare Bewertungsfaktoren mit Ni_3Sn_4 - und Graphitanoden erreicht werden können. Die Lebensdauer von Graphit ist höher als die der Konversionsanoden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass eine höhere Energiedichte zu einer geringeren benötigten Lebensdauer führt (siehe Abbildung 18). Somit ist die Entwicklung von Si für die Anwendung in EVs vielversprechend.

5.4 Elektrolyte

Der Elektrolyt sorgt für den Transport von Lithiumionen zwischen Anode und Kathode und sorgt für deren notwendige räumliche Separierung. Im Falle flüssiger Elektrolyte wird die Trennung durch eine feste, poröse Struktur (Separator) gewährleistet. Eine Einteilung von Elektrolyten kann gemäß Abbildung 140 getroffen werden. Flüssig- und Polymerelektrolyte enthalten ein Lithiumleitsalz während Li^+ in anorganischen Festelektrolyten konstant in die Struktur des Leiters integriert ist¹²⁷. Wässrige Systeme werden hauptsächlich für Batterien mit geringen Zellspannungen, die weniger als 100 Zyklen eingesetzt werden können, in Betracht gezogen⁵¹³⁻⁵¹⁵. Sie werden daher im Folgenden nicht betrachtet. Ebenso wird im Falle von Additiven auf weiterführende Literatur verwiesen¹⁸⁹.

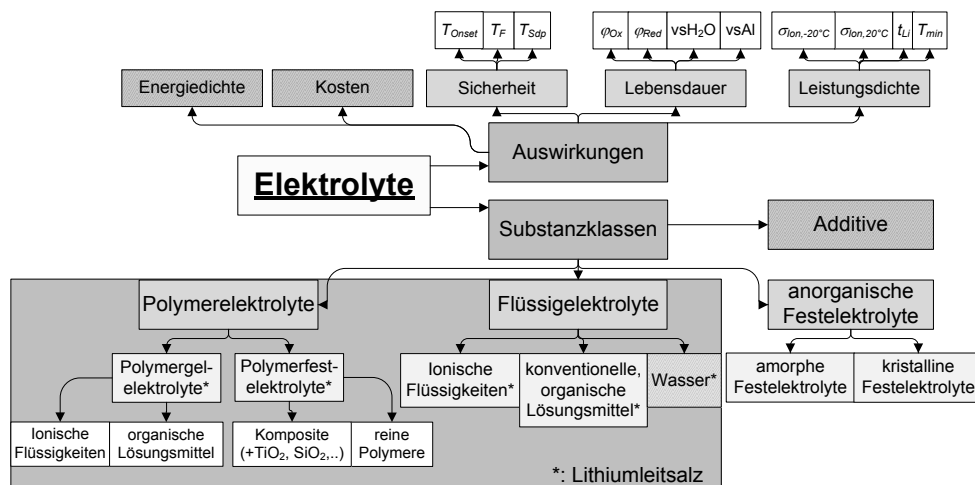


Abbildung 140: Substanzklassen von Elektrolyten und deren Auswirkung auf die Eigenschaften von LiBs.

Die Bewertung von Elektrolyten erfolgt entsprechend des Schemas in Abbildung 140 für die Parameter Leistungsdichte, Sicherheit und Lebensdauer (siehe auch Kapitel 4.7.3). Für die Energiedichte kann der Einfluss des Elektrolyten vernachlässigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit würde eine Abschätzung der Kosten zu weit führen, da der Hauptteil nicht wie für die Elektroden oder Kollektormaterialien durch den Anteil der Rohstoffe zustande kommt sondern vielmehr durch deren Verarbeitung⁸². Dementsprechend werden der Parameter genauso wie der Rohstoffaspekt vernachlässigt.

Die Leistungsdichte von LiBs hängt wie im Kapitel 4.2 beschrieben signifikant von der Lithiumionenleitfähigkeit des Elektrolyten ab. Dabei werden die Lithiumtransportzahl (t_{Li}) bei Raumtemperatur, die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur ($\sigma_{ion, 20^\circ C}$) und soweit möglich bei $-20^\circ C$ ($\sigma_{ion, -20^\circ C}$) sowie die Onsettemperatur des Phasenübergangs, der die minimale Anwendungstemperatur des Elektrolyten beschreibt (T_{min}) zur Bewertung herangezogen.

Die Sicherheit von LiBs hängt wie im Kapitel 4.4 erläutert stark von der Siedetemperatur (T_{Sap}), dem Flammpunkt (T_F), der Onsettemperatur (T_{Onset}) sowie der Reaktionsenthalpie (ΔH) der thermischen Zersetzung des Elektrolyten mit den geladenen Elektrodenmaterialien ab. Letztere wird zunächst vernachlässigt und im Rahmen der Bewertung von Elektrodenmaterialien betrachtet.

Die Lebensdauer von LiBs wird maßgeblich durch die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gegenüber Oxidation an der Kathode (φ_{Ox}), beziehungsweise die Reduktion an der Anode (φ_{Red}) bestimmt. Diese hängt wie in Abbildung 141 veranschaulicht von der Lage des höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten

Molekülorbital (LUMO) im Vergleich zum Potential von Anode (φ_{Anode}) und Kathode (φ_{Kathode}) nach der Einrechnung von Überspannungen (η_{SEI}) durch die Bildung von festen Oberflächenschichten (SEI) ab⁵¹⁶.

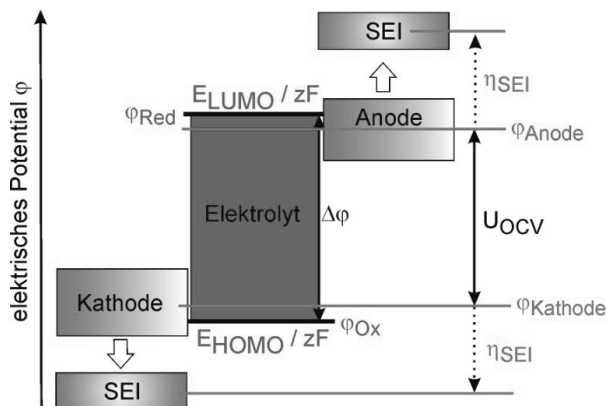


Abbildung 141: Abhängigkeit der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten von der Lage des HOMO und LUMO und der Potentiallage von Anode (φ_{Anode}) und Kathode (φ_{Kathode}) nach der SEI-Bildung (η_{SEI}) auf Grundlage der Darstellung von Goodenough et al.⁵¹⁶.

5.4.1 Lithiumleitsalze

Das Leitsalz besteht in der Regel aus komplexen Anionen von Supersäuren, welche die negative Ladung gut stabilisieren und nur eine geringe Koordination zu Li^+ aufweisen¹¹⁹. Die Li-Leitfähigkeit des Elektrolyten ist unter anderem abhängig von der Löslichkeit des Salzes (siehe auch Gl. 25), der Beweglichkeit des Anions (siehe auch Gl. 28) sowie der Viskosität des Salzlösungsmittelgemischs (siehe auch Gl. 24). Für die Lebensdauer von LiBs ist die Passivierung von Al (siehe Kapitel 5.5)¹⁶⁰, die Stabilität des Salzes gegenüber Hydrolyse sowie das Stabilitätsfenster des Salzes im Elektrolyten entscheidend (siehe Kapitel 4.3). Das Anion des Salzes hat dabei hauptsächlich Einfluss auf die anodische Stabilität des Elektrolyten gegenüber Oxidation an der Kathode⁵¹⁷. Daher wird das anodische Zersetzungspotential des Salzes in einem hochvoltstabilen Lösungsmittel bewertet (z.B.: PC mit einer anodischen Stabilität von 6 V gegenüber Cu-Elektroden²⁸⁹). Die Onsettemperatur der thermischen Zersetzung der SEI an der Anode zur Bewertung der Sicherheit ist hauptsächlich abhängig vom Li-Salz (siehe Kapitel 4.4). Entsprechend werden folgende Kennwerte der verschiedenen Leitsalze in konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten (z.B.: Propylencarbonat oder Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat: 1/2) erfasst:

1. die Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C ($\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}$) und bei -20 °C ($\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}$),
2. die Korrosion von Al (vsAl) wenn keine Passivierungsschicht gebildet wird,
3. die Stabilität gegenüber Hydrolyse (vsH₂O),
4. das anodische Zersetzungspotential an verschiedenen Elektroden (φ_{Ox}),
5. die Starttemperatur (T_{Onset}) der thermischen Zersetzung des Elektrolyten mit geladenen natürlichen Graphitanoden,

Die Anionen der Salze, die in der Bewertung berücksichtigt werden, sind in Abbildung 142 veranschaulicht. Die jeweiligen Kennzahlen sind im Anhang aufgelistet (siehe Tabelle 61). Es werden folgende Salzklassen bewertet:

- **Phosphate:** Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumtetrafluorooxalatophosphat ($\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$), Lithiumperfluoralkylphosphat (z.B.: Lithiumtrifluoro(tris-pentafluorethyl)-phosphat, LiFAP);

- **Borate:** Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4), Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB), Lithiumdifluoromonooxalatoborat (LiDFOB) und Lithiumtetrafluoro-1,2-benzendiatoxalatoborat ($\text{LiC}_6\text{F}_5\text{O}_2\text{OB}$);
- **fluorierte, sulfonylbasierte Anionen:** Lithiumtriflat (LiOTf), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI), Lithiumbis(pentafluorethylsulfonyl)imid (LiBETI), Lithiumtris(trifluormethylsulfonyl)methanid (LiTFSM);
- **aromatische, N-haltige, zyklische Systeme:** Lithiumtriazolate (z.B.: 4,5-Lithiumdicyanotriazol, LiC_4N_5), Lithiumimidazolid (z.B.: 4,5-Lithiumdicyano-2-trifluormethylimidazolid, $\text{LiC}_5\text{N}_4\text{CF}_3$),
- **weitere Verbindungen:** Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6).

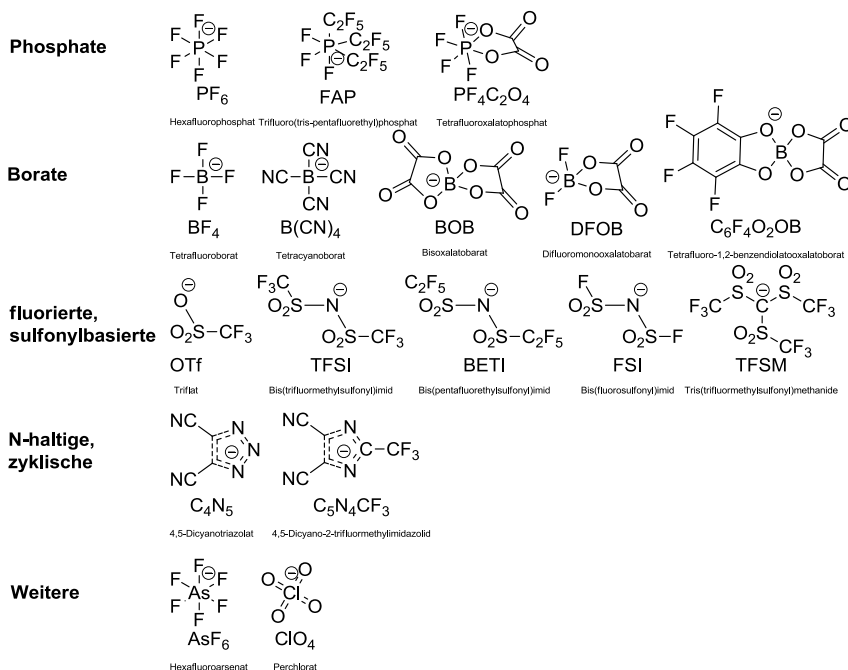


Abbildung 142: Übersicht ausgewählter Anionen von Lithiumleitsalzen.

5.4.1.1 Leitfähigkeit

Die Gesamtionenleitfähigkeit von Elektrolyten hängt unter anderem von der Art des Lithiumsalzes ab. Abbildung 143 zeigt die Abhängigkeit des Wertes von der Art des Salzes bei 20 °C für einen Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat-Elektrolyten in einem Mischungsverhältnis von 1/2 mit einer Salzkonzentration von 1 mol/l (roter Balken). Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeitswerte in verschiedenen Lösungsmitteln nehmen die Raumtemperaturionenleitfähigkeit näherungsweise in der Reihenfolge: $\text{LiFSI} \approx \text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6 > \text{LiBETI} > \text{LiTFSI} > \text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4 > \text{LiClO}_4 > \text{LiFAP} > \text{LiBOB} > \text{LiTFSM} > \text{LiC}_6\text{F}_5\text{O}_2\text{OB} > \text{Li}(\text{BF}_3)_2\text{Im} > \text{DFOB} > \text{LiOTf} > \text{LiBF}_4$ ab. Demnach existiert kein Zusammenhang zwischen dem grundsätzlichen Aufbau des Anions und seiner Leitfähigkeit. Auch zur Größe beziehungsweise Molmasse kann kein direkter Zusammenhang zur Leitfähigkeit hergestellt werden. Nach Xu, Park oder Aurbach et al. hängt die Leitfähigkeit von verschiedenen Faktoren, wie der Viskosität, der Ladungsträgerkonzentration, der Ionendissoziation und der Ionenbeweglichkeit ab^{94, 119, 157}. Diese Faktoren werden signifikant von der Art des

Lösungsmittels beeinflusst (Dielektrizitätskonstante, Symmetrie). Demnach kann sich die Reihenfolge bezüglich der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel verschieben.

Zusätzlich muss die Lithiumtransportzahl berücksichtigt werden. Verrechnet man diese, wie im Kapitel 4.2 beschrieben, mit der Gesamtionenleitfähigkeiten erhält man die Li-Leitfähigkeiten. Die Transportzahl hängt unter anderem von der Beweglichkeit des Anions und der Koordination von Li^+ zum Anion und somit vom eingesetzten Li-Salz ab. So beträgt sie für LiBF_4 in Propylencarbonat 0,33¹⁴³, während sie für LiBOB ⁵¹⁸ und LiFSI ⁵¹⁹ einen Wert von mehr als 0,5 annimmt.

Die Bewertungskennzahlen für den Vergleich der Lithiumleitfähigkeit der Lithiumsalze (Abbildung 143, schwarzer Balken) werden demnach im Folgenden mit einer groben Einteilung belegt. Die Salze LiFSI , LiAsF_6 , LiPF_6 erhalten einen Bewertungsfaktor von $\text{BW}(\sigma_{\text{Li}, 20^\circ\text{C}}) = 10$. LiBETI , LiTFSI , $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$, LiClO_4 , LiFAP , LiBOB , LiTFSM , $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{O}_2\text{OB}$ und $\text{Li}(\text{BF}_3)_2\text{Im}$ mit Leitfähigkeiten im mittleren Bereich der Lithiumsalze ($\sigma_{\text{Li}, 20^\circ\text{C}}$ (Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat) = 5-9 mS/cm) werden mit 5 bewertet und jene Salze mit den geringsten Werten DFOB , LiOTf und LiBF_4 erhalten eine Bewertungskennzahl für die Leitfähigkeit von 1.

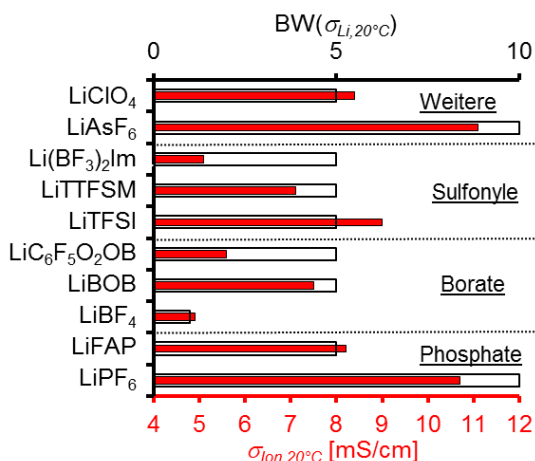


Abbildung 143: Gesamtionenleitfähigkeiten bei 20 °C für einen Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ Lithiumsalz: 1/2/1M-Elektrolyten (roter Balken) und Bewertungskennzahl für die Lithiumionenleitfähigkeit bei 20 °C (schwarzer Balken) für verschiedene Lithiumsalze.

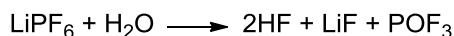
Die Leitfähigkeit bei -20 °C ergibt sich in einer ähnlichen Abfolge wie die bei Raumtemperatur. Abweichungen zu den Werten bei 20 °C werden vor allem für LiBOB und $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ basierte Elektrolyte beobachtet. Erstere weisen unterproportionale Werte auf, was nach Zhang et al. mit der erhöhten Viskosität bei geringen Temperaturen begründet werden kann⁵²⁰. Das Oxalatophosphat weist verglichen zu den Werten bei 20 °C überproportionale Leitfähigkeiten auf⁵²¹. Bei -20 °C können Gesamtionenleitfähigkeiten von 0,1 bis zu 3,5 mS/cm mit konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten erreicht werden. Die Bewertungskennzahlen für die Lithiumionenleitfähigkeit bei -20 °C $\text{BW}(\sigma_{\text{Li}, -20^\circ\text{C}})$ werden entsprechend der bei 20 °C für die Salze LiPF_6 , $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$, LiFAP , LiFSI und LiAsF_6 mit 10 belegt, während für LiBETI , LiTFSI , LiClO_4 , LiTFSM , DFOB , $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{O}_2\text{OB}$ und $\text{Li}(\text{BF}_3)_2\text{Im}$ $\text{BW}(\sigma_{\text{Li}, -20^\circ\text{C}}) = 5$ gewählt wird. Die Salze LiBOB , LiOTf und LiBF_4 weisen einen Wert von $\text{BW}(\sigma_{\text{Li}, -20^\circ\text{C}}) = 1$ auf.

5.4.1.2 Aluminiumkorrosion

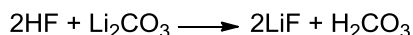
Die Korrosion von Al tritt auf, wenn die Aluminiumsalze, die sich bei Potentialen oberhalb von etwa 3 V auf der Al-Stromkollektoroberfläche bilden, keine passivierenden Eigenschaften gegenüber der weiteren Reaktion mit dem Lösungsmittel haben (siehe Kapitel 4.3 und 5.5)¹¹⁹. Dieses Phänomen trägt signifikant zur Degradation von LiBs bei und wird hauptsächlich durch das eingesetzte Lithiumleitsalz beeinflusst⁵²². Während der überwiegende Anteil der Salze den Kathodenstromkollektor passiviert, korrodiert Al in Elektrolyten, deren Leitsalz fluoridierte, sulfonylbasierte Anionen enthält (LiTFSI, LiOTf, LiBETI, LiTFSM oder LiFSI)⁵²³⁻⁵²⁴. Es existieren dabei widersprüchliche Ergebnisse zum Verhalten von LiFSI¹⁹ und LiBETI⁵²⁵⁻⁵²⁷. Nach Han et al. führen LiCl-Verunreinigungen in LiFSI-Elektrolyten zur Al-Korrosion, während sehr reines LiFSI Al nicht korrodiert¹⁶⁰. Xu et al. führten die geringere Korrosionsrate von LiBETI-Elektrolyten im Vergleich zu LiTFSI- und LiOTf-Elektrolyten auf die unterschiedlichen korrosiven Eigenschaften der beiden Salze gegenüber den Al₂O₃- und AlF₃-Passivierungsschichten zurück¹¹⁹. Morita et al. lieferten 2003 einen Ansatz diese Problematik für die entsprechenden Elektrolyte zu lösen⁵²⁸. Durch Zugabe von Al-passivierendem LiPF₆ (LiPF₆/LiTFSI: 4/6) konnte die Korrosion von Al verhindert werden. Dieser Ansatz hat allerdings eine Reduzierung der Hydrolysestabilität und eine verstärkte Degradation durch Einfluss von HF zur Folge. Demnach ist es zwar möglich die Aluminiumkorrosion von sulfonylbasierten Lithiumsalzen einzudämmen. Es treten daraufhin jedoch oft andere Problematiken auf. Demzufolge ist die Kennzahl zur Bewertung der Aluminiumkorrosion ein Indikator für die Notwendigkeit weitere Additive zum Elektrolyten zuzusetzen und so in der Regel die Eigenschaften bezüglich der Kosten, Lebensdauer oder Leistungsdichte des Elektrolyten zu verschlechtern. Der Bewertungsfaktor wird für Systeme, die Al bis zu Potentialen von 5 V nicht korrodieren mit BW(vsAl) = 10 belegt, während Lithiumsalze, die in diesem Potentialbereich Al-Korrosion verzeichnen, einen Wert von 1 erhalten.

5.4.1.3 Stabilität gegenüber Hydrolyse

Die Materialien die in LiBs Anwendung finden, weisen zwar in der Regel Reinheitsgrade von mehr als 99% auf, können jedoch Spuren von H₂O und anderen schwach nukleophilen Verunreinigungen enthalten und diese in Nebenreaktionen generieren. Die Salze LiPF₆ und LiFSI sind empfindlich gegenüber diesen Verunreinigungen (H₂O, ROH,...)¹⁶⁰. Entsprechend Rkt. 51 zersetzt sich LiPF₆ zu HF, LiF und PO₃F₂, die vielseitige Degradationsreaktionen in LiBs verursachen (siehe Kapitel 4.3). LiFSI weist gegenüber LiPF₆ eine erhöhte Stabilität gegenüber der Hydrolyse auf¹⁶⁰.



Rkt. 51



Dementsprechend dient die Bewertungskennzahl für die Stabilität des Lithiumsalzes gegenüber Hydrolyse BW(vsH₂O) dazu die Lebensdauer der LiB einzuschätzen. Elektrolyte, die gegenüber Hydrolyse stabil sind, werden mit einem Wert von BW(vsH₂O) = 10 belegt. Ansonsten wird BW(vsH₂O) = 1 gesetzt.

5.4.1.4 Elektrochemische Stabilität

Die Stabilität des Elektrolyten gegenüber Oxidation an der Kathode (ϕ_{ox}) dient im Folgenden als Bewertungskriterium für die elektrochemische Stabilität des Leitsalzes. Sie ist ein wichtiger Indikator hinsichtlich der Stabilität für den Elektrolyten gegenüber Oxidation¹¹⁹. Abbildung 144 zeigt die Oxidationspotentiale von Elektrolyten mit unterschiedlichen Lithiumsalzen an Pt- (orangefarbener Balken) und an Glaskohlenstoffelektroden (roter Balken).

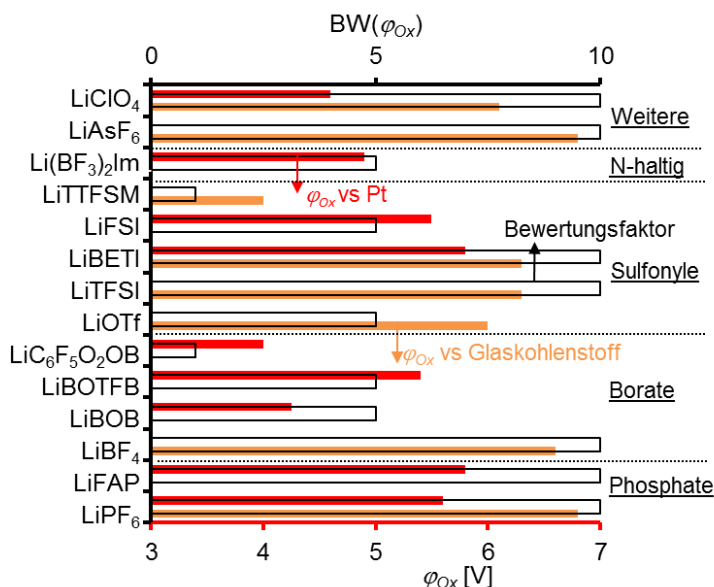


Abbildung 144: Stabilität gegenüber Oxidation von Elektrolyten an Glaskohlenstoffelektroden (oranger Balken) und Pt-Elektroden (roter Balken) sowie die Bewertungskennzahl für die elektrochemische Stabilität (schwarzer Balken) verschiedener Lithiumsalze.

Demnach hängt die Stabilität signifikant von der Arbeitselektrode ab. Ebenso haben das Lösungsmittel, Verunreinigungen, die Konzentration des Salzes, die Art des Experiments, die für das Stabilitätsfenster definierte Stromdichte und Additive große Auswirkungen auf den Betrag des Zersetzungspotentials^{516, 529}. Unter Berücksichtigung des Wertes an Glaskohlenstoffelektroden nimmt die Stabilität in der Reihenfolge LiAsF₆ > LiPF₆ > LiBF₄ > LiTFSI ≈ LiBETI > LiClO₄ > LiOTf ab. Eine ähnliche Reihenfolge erhält man an aktivierten Pt-Elektroden. Die Bewertungskennzahl für den Vergleich der elektrochemischen Stabilität in Abhängigkeit von dem Leitsalz wird entsprechend des Ansatzes für die Lithiumleitfähigkeit (siehe Kapitel 5.4.1.1) für Leitsalze mit relativ hohen Oxidationspotentialen ($\phi_{Ox}(Pt) > 5,6$ V; $\phi_{Ox}(GC) > 6,1$ V) mit einem Wert von $BW(\phi_{Ox}) = 10$ belegt, während Lithiumsalze mit mittleren ($\phi_{Ox}(Pt) = 4,1$ -5,6 V; $\phi_{Ox}(GC) = 5$ -6,1 V) beziehungsweise niedrigen ($\phi_{Ox}(Pt) < 4,1$ V; $\phi_{Ox}(GC) < 5$ V) Beträgen von ϕ_{Ox} mit einer Kennzahl von 5 beziehungsweise 1 bewertet werden. Das TFSM-Anion ist labil gegenüber der Reduktion an Li-Anoden⁵³⁰. Für die übrigen Lithiumsalze wird von einer ausreichenden Stabilität gegenüber der Reduktion ausgegangen. In diesem Zusammenhang muss auch die Fähigkeit des Elektrolyten eine stabile Oberflächenschicht (SEI) auf Übergangsmetallkathoden, Graphit- und Lithiumanoden zu bilden berücksichtigt werden. Diese hängt neben dem eingesetzten Lösungsmittel und zugesetzten Additiven vom Lithiumsalz ab¹⁶⁰. Tabelle 34 enthält eine Aufstellung der Lithiumsalze und deren SEI-Bildungseigenschaften auf verschiedenen Elektroden. Entsprechend der Fähigkeit der Salze Al zu korrodieren (siehe Kapitel 5.4.1.2), sind LiOTf und LiTFSI die einzigen Salze, die mit Kathoden auf Al-Stromkollektoren grundlegend nicht eingesetzt werden können. LiBF₄ sowie LiOTf können aufgrund der mangelnden SEI-Bildungseigenschaften auf Li-Elektroden nicht mit diesen verwendet werden.

5.4.1.5 Thermische Stabilität

Abbildung 145 enthält die Starttemperaturen der thermischen Zersetzung von konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten an LiC₆ (roter Balken) für verschiedene Lithiumsalze. Demnach nimmt die thermische Stabilität in Abhängigkeit von

dem Salz in der Reihenfolge: $\text{LiBF}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiFAP} < \text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4 < \text{LiOTf} < \text{LiTFSI} < \text{LiBETI} < \text{LiClO}_4 < \text{LiFSI} < \text{LiC}_6\text{F}_5\text{O}_2\text{OB} < \text{LiBOB} < \text{LiDFOB}$ zu. Borate mit aromatischen oder Oxalatsubstituenten weisen somit vor sulfonylbasierten Anionen, LiClO_4 , Phosphaten und LiBF_4 die höchsten Stabilitäten gegenüber der thermischen Zersetzung an der Anode auf. Die Bewertungskennzahl für die thermische Stabilität wird entsprechend der Werte von LiBF_4 $T_{\text{Onset}}(\text{LiC}_6, \text{Ethylencarbonat}/ \text{Dimethylcarbonat}) = 60^\circ\text{C}$ (1) und von LiBOB $T_{\text{Onset}}(\text{LiC}_6, \text{Ethylencarbonat}/ \text{Diethylcarbonat}) = 170^\circ\text{C}$ (10) skaliert und ist ebenfalls in Abbildung 145 (schwarzer Balken) veranschaulicht. Die definierte Skala dient der Bewertung von T_{Onset} der Elektrolyte.

Tabelle 34: Aufstellung der SEI-Bildungseigenschaften von konventionellen organischen Lösungsmittlelektrolyten mit unterschiedlichen Lithiumleitsalzen auf Lithium- und Graphitanoden sowie Kathoden auf Al-Stromkollektoren

Lithiumleitsalz	Li	C ₆	LiMO ₂ ^a
LiPF_6^{399}	+	+	+
LiFAP^{527}	+	+	+
$\text{LiBF}_4^{119, 520}$	-	+	+
$\text{LiBOB}^{520, 531}$	+	+	+
$\text{LiOTf}^{119, 522-524, 528}$	-	+	-
$\text{LiTFSI}^{119, 522-524, 528}$	+	+	-
$\text{LiFSI}^{160, 532}$	+	+	+
$\text{LiClO}_4^{264, 533}$	+	+	+

[a]: Kathode auf Basis eines Übergangsmetalloxides, das auf einer Al-Folie gerakelt wurde.

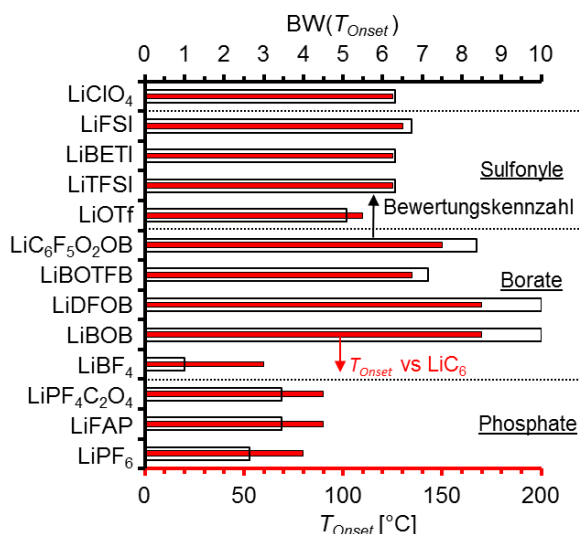
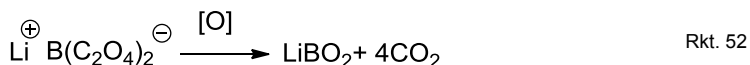


Abbildung 145: Starttemperatur der thermischen Zersetzung von konventionellen organischen Lösungsmittlelektrolyten an geladenen kristallinen Graphitanoden (roter Balken) und die Bewertungskennzahl für die thermische Stabilität (schwarzer Balken) für verschiedene Lithiumsalze.

Die Instabilität von LiPF_6 - und LiBF_4 -Salzen basiert auf der thermisch induzierten Zersetzung der Salze unter Freisetzung von hochreaktiven BF_3 - oder PF_5 -Spezies, die weitere Degradationsreaktionen induzieren (siehe Rkt. 19). Die thermische Instabilität von LiPF_6 basierten Elektrolyten kann durch die Zugabe von LiBOB optimiert werden. Laut Xiao et al. beruht dieses Phänomen auf der Bildung von stabilisierenden $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiF_2OB , $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ und LiF_4OP Mischsalzen⁵³⁴. LiBOB weist zudem entsprechend Rkt. 52 einen Schutz für Kathodenmaterialien auf, die bei Überladung Sauerstoff freisetzen (siehe Kapitel 5.1).



5.4.1.6 Bewertung

Abbildung 146-a veranschaulicht die Bewertungskennzahl für die phosphatbasierten Lithiumleitsalze. Demnach weisen Salze dieser Anionenklasse relativ zu anderen Verbindungen hohe Leitfähigkeiten, jedoch geringe Dekompositionstemperaturen mit der Anode auf. LiPF_6 (rote Linie) ist zudem instabil gegenüber Hydrolyse, was zu Problemen in Verbindung mit der Reinheit und Lebensdauer von LiBs führt. LiFAP (grüne Linie) und $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ (blaue Linie) weisen eine erhöhte elektrochemische, thermische und hydrolytische Stabilität auf, verfügen jedoch über geringere Kennzahlen für die Lithiumleitfähigkeit. Ein weiteres Problem der Salzklasse ist die hohe Reaktionsenthalpie mit konventionellen organischen Lösungsmitteln für alle Vertreter (siehe Tabelle 61). FAP stellt demnach das vielversprechendste Anion der Substanzklasse dar.

Oxalatobasierte Borate weisen, wie in Abbildung 146-b dargestellt, im Gegensatz zu den Phosphaten die höchsten Starttemperaturen der thermischen Zersetzung an LiC_6 auf und sind elektrochemisch und hydrolytisch stabil. Die Leitfähigkeiten der Substanzklasse sind geringer als die der Phosphate. Dabei sind insbesondere die Tieftemperaturleitfähigkeiten von LiBOB (schwarze Linie) und LiBF_4 (rote Linie) stark herabgesetzt. LiBF_4 hat die geringste Onsettemperatur aller betrachteten Salze. LiDFOB (blaue Linie) stellt das Borat mit den höchsten Kennzahlen dar.

Die Kennzahlen von Salzen mit fluorierten, sulfonylbasierten Anionen sind in Abbildung 146-c aufgetragen. TFMS wird dabei ausgeschlossen, da das Anion gegenüber Graphit- und Li-Anoden reduziert wird, ohne eine SEI zu bilden⁵³⁰. Mit Ausnahme von LiFSI (grüne Linie) weist die Substanzklasse wie die Borate geringe Kennzahlen für die Bewertung der Leistungsdichte auf ($\sigma_{\text{Li}, 20^\circ\text{C}}$, $\sigma_{\text{Li}, -20^\circ\text{C}}$). Ersteres verfügt über vergleichbare Gesamtionenleitfähigkeiten zu LiPF_6 und weist zudem nach Li et al. höhere Li-Transportzahlen bei Raumtemperatur als das Phosphat auf⁵¹⁹. Die Leitfähigkeit von LiOTf (rote Linie) und das Raumtemperaturverhalten von LiBETI (blaue Linie) sind im Vergleich zu den übrigen bewerteten Salzen im unteren Bereich einzuordnen. Zudem korrodieren LiOTf und LiTFSI basierte (schwarze Linie) Elektrolyte den Al-Stromkollektor, sodass LiFSI das größte Potential in dieser Substanzklasse zugeordnet wird.

Der Einsatz von LiAsF_6 wird aufgrund der Bildung von toxischen Degradationsprodukten ($\text{As}^{0,\text{III}}$) in der Industrie und Forschung ausgeschlossen^{119, 416, 535}. LiClO_4 ist in Mischungen mit brennbaren, organischen Verbindungen explosiv, weist jedoch wie in Abbildung 146-d veranschaulicht Bewertungskennzahlen auf, die für gute Eigenschaften in LiBs sprechen und durchweg oberhalb derer von $\text{LiC}_5\text{N}_4\text{CF}_3$ liegen. Die Werte für die Tieftemperaturleitfähigkeit und die Starttemperatur der thermischen Zersetzung mit LiC_6 für $\text{LiC}_5\text{N}_4\text{CF}_3$ sind nicht literaturbekannt und werden deshalb im mittleren Bereich angesetzt. In der Literatur wird ebenfalls an der Entwicklung neuer Salze gearbeitet⁵³⁶⁻⁵³⁷, die aufgrund der mangelnden Kennwerte kein Gegenstand der durchgeführten Bewertung sind.

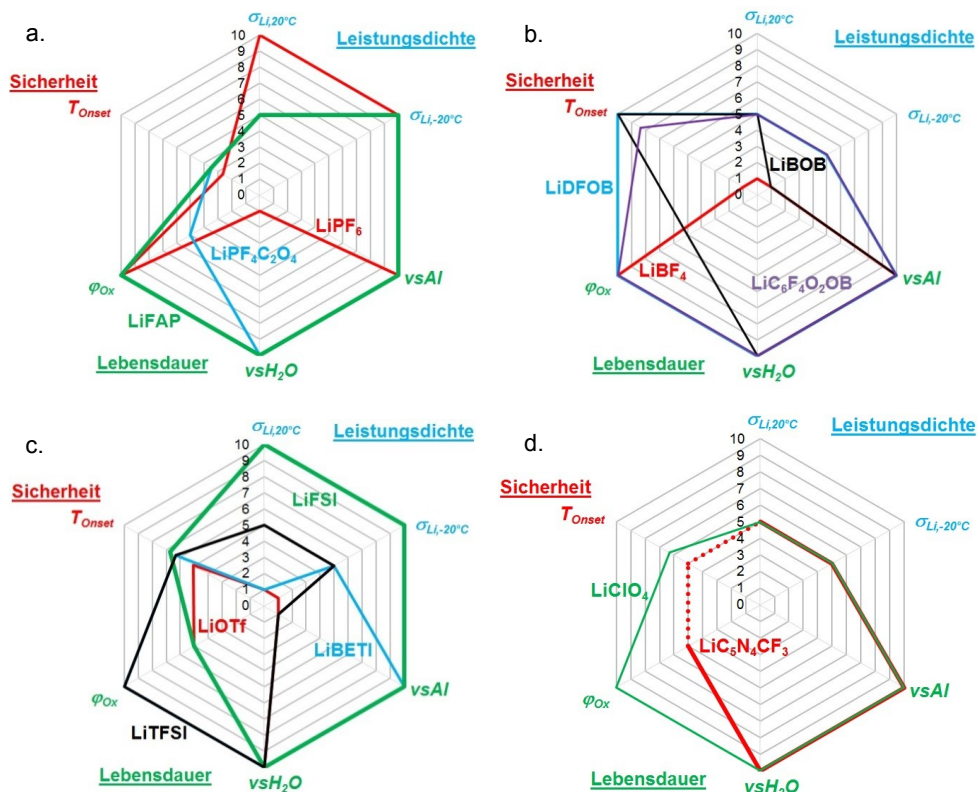


Abbildung 146: Bewertung der Lithiumelektrolytsalze; a) Phosphate: LiPF₆ (rot), LiFAP (grün) und LiPF₆C₂O₄ (blau); b) Borate: LiBF₄ (rot), LiBOB (grün), LiDFOB (blau) und LiC₆F₅O₂OB (schwarz); c) fluorierte, sulfonylebasierte Anionen: LiOTf (rot), LiTFSI (grün), LiBETI (blau) und LiFSI (schwarz); d) LiClO₄ (rot) und LiC₅N₄CF₃ (grün).

5.4.2 Konventionelle organische Lösungsmitelektrolyte

In kommerziellen LiBs kommen in der Regel Mischungen verschiedener, polarer, organischer Lösungsmittel zum Einsatz, die in der Lage sind Li⁺-Ionen zu solvatisieren. Einige Vertreter sind in Abbildung 147 skizziert. Der Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung wird ausführlich in der Literatur beschrieben^{119, 157, 215, 538-539}. In der Regel wird eine Mischung aus azyklischen und zyklischen Carbonaten eingesetzt. Während erstere eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, die für die Auflösung des Lithiumsalzes unerlässlich ist, verfügen letztere über eine geringe Viskosität, die für eine ausreichende Mobilität der Ladungsträger sorgt. Der Nachteil des Einsatzes der azyklischen Carbonate ist deren hoher Dampfdruck, niedrige Siedetemperatur und geringe Flammtemperatur, die zu Sicherheitsproblemen in LiBs führt (siehe Kapitel 4.4). Das gewählte Lösungsmittelsystem hat Auswirkungen auf folgende Kennwerte des Elektrolyten:

- die Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C ($\sigma_{\text{ion},20^\circ\text{C}}$) und bei -20 °C ($\sigma_{\text{ion},-20^\circ\text{C}}$),
- die untere Temperaturgrenze (T_{min}), bei welcher der Elektrolyt in LiBs angewendet werden kann,
- das anodische (φ_{Ox}) und kathodische (φ_{Red}) Zersetzungspotential an verschiedenen Elektroden,
- die Flammtemperatur (T_F),
- die Siedetemperatur (T_{Sdp}).

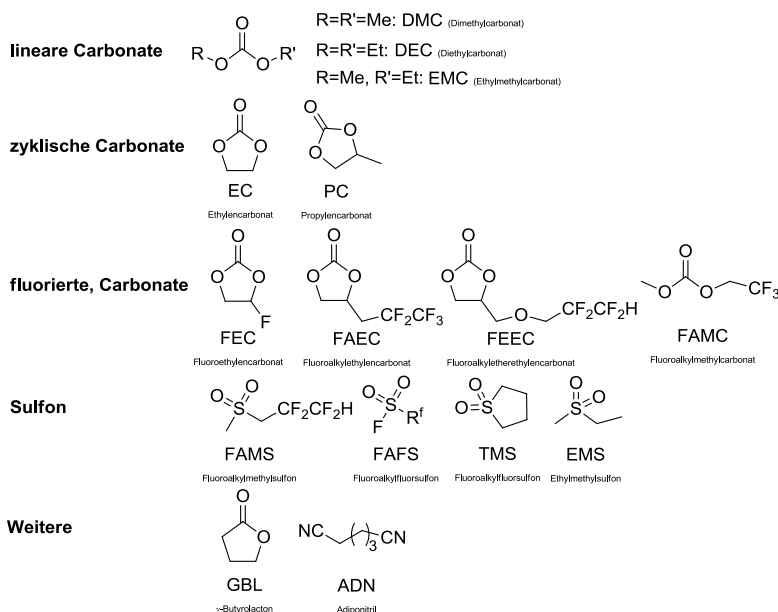


Abbildung 147: Chemische Strukturen von ausgewählten konventionellen organischen Lösungsmitteln.

Für die Bewertung werden einige in der Literaturanalyse als vielversprechend eingestufte Lösungsmittelsysteme berücksichtigt (siehe Tabelle 62):

- Ethylencarbonat (EC) / Dimethylcarbonat (DMC): 1/1,
- EC / DMC / Diethylcarbonat (DEC): 1/1/1,
- Propylencarbonat (PC) / EC / Ethylmethylcarbonat (EMC): 1/1/3,
- EC / DEC / DMC / γ-Butyrolacton (GBL): 1/1/1/1,
- EC / DMC / EMC: 1/1/1,
- EC / DEC / Tetrahydrofuran (THF) / EMC: 1/1/1/3.

Dabei werden die Kennwerte der Elektrolyte auf Basis des LiPF_6 -Salzes mit einer Konzentration von 1 mol/l ermittelt.

5.4.2.1 Leitfähigkeit

Entsprechend der in Abbildung 148 skizzierten Werte für die Ionenleitfähigkeiten der Elektrolyte bei 20 und -20°C weisen die bewerteten, konventionellen organischen Lösungsmittel und die Stoffklasse im Allgemeinen verglichen mit den übrigen Elektrolytklassen die höchsten Leitfähigkeiten in beiden Temperaturbereichen auf (siehe auch Kapitel 4.2). Die untere Temperaturgrenze ist geringer für binäre Systeme ($T_{\min} \approx -20^\circ\text{C}$) als für tertiäre oder quaternäre Mischungen. Der Zusatz von THF oder PC wirkt sich besonders positiv auf den Wert für T_{\min} aus.

Die Leitfähigkeit von Flüssigelektrolyten in LiBs wird zusätzlich von der Art des Separators beeinflusst. In diesem Zusammenhang wird die sogenannte MacMullinzahl in Gl. 74 verwendet, die durch den Widerstand des reinen Elektrolyten (R_{El}) und des Elektrolyten gequollen im Separator ($R_{\text{El}+\text{Sep}}$) definiert ist^{59, 190}. Sie beträgt üblicherweise 6 bis 12. Dennoch wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass die spezifische Leitfähigkeit der reinen Flüssigelektrolyten hinreichend ist, die Leitfähigkeit in der LiB abzuschätzen^{94, 119}.

$$\text{MacMullinzahl} = \frac{R_{\text{El}+\text{Sep}}}{R_{\text{El}}} \approx 6 - 12$$

Gl. 74

5.4.2.2 Elektrochemische Stabilität

Die Reaktion der konventionellen organischen Lösungsmittelkomponenten dominiert die kathodische Stabilität der Elektrolyte gegenüber der Reduktion an Lithium, aktiven Graphitanoden oder Pt-Elektroden. Es werden dabei weitgehend einheitliche Werte für φ_{Red} zwischen 0,8 und 0,2 V gefunden^{120, 540}. Die Bildung der Anoden-SEI führt zu einer Stabilisierung des thermodynamisch instabilen Elektrolyten³⁹¹. Wird keine SEI gebildet, kann es insbesondere für kohlenstoffbasierte Anoden zu einer Cointerkalation des Lösungsmittels und der darauf folgenden Delaminierung der Graphenschichten kommen (z.B. für PC)²⁴⁵. Für die carbonatbasierten Elektrolyte wird in der vorliegenden Arbeit ein Wert für φ_{Red} von 0,4 V angenommen.

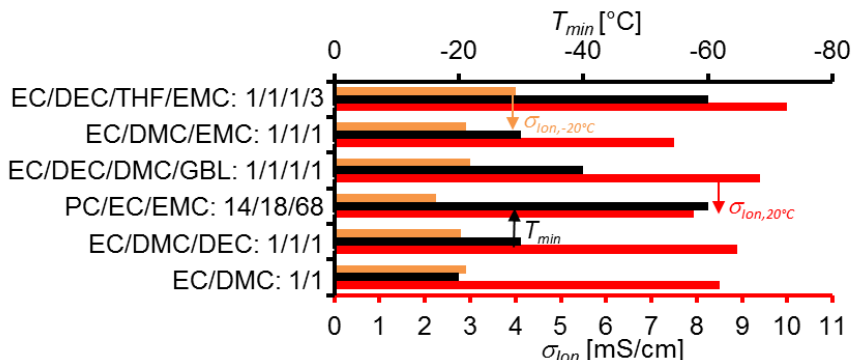
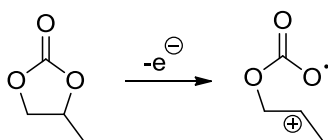


Abbildung 148: Ionenleitfähigkeit verschiedener Elektrolyte mit 1 M LiPF₆ bei 20 °C (roter Balken) und -20 °C (oranjer Balken) sowie untere Temperaturgrenze (schwarzer Balken).

Wie im Kapitel 5.4.1.4 beschrieben, hängt die anodische Stabilität hauptsächlich vom Lithiumsalz ab¹¹⁹. Nach theoretischen Berechnungen von Borodin et al. ist dies auf die Bildung von Salzsolvatkomplexen zurückzuführen, die ein geringeres Oxidationspotential aufweisen als die reinen Lösungsmittel⁵²⁹. Dennoch wird auch häufig der Einfluss des Lösungsmittels auf das Oxidationspotential diskutiert⁵⁴⁰. In der Literatur werden Werte für φ_{Ox} mit LiPF₆ basierten Elektrolyten zwischen 4,4 V⁵⁴¹ und 6,5 V⁵⁴² an Pt-Elektroden dokumentiert. Die Werte an Elektroden, die für die Lithiuminterkalation aktiv sind, können signifikant von diesen Werten abweichen⁵²⁹. Sie werden im Allgemeinen mit 3,6 V⁵⁴³ bis 6,1 V¹¹⁹ angegeben und können zum Beispiel auf der in Rkt. 53 skizzierten Oxidation von PC beruhen¹¹⁹.



Rkt. 53

5.4.2.3 Thermische Stabilität

Flamm- und Siedepunkte der Elektrolytmischungen werden nicht publiziert. Der Flammpunkt für die Stoffklasse beträgt zwischen -17 °C für THF und 160 °C für Ethylencarbonat. Elektrolyte auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel sind demnach ohne Zusatz von Additiven brennbar^{189, 305, 544}. Sie weisen Siedepunkte zwischen 66 °C für THF und 248 °C für Ethylencarbonat auf und haben auch bei Raumtemperatur signifikante Dampfdrücke (Dampfdruck(Diethylcarbonat, 20 °C) = 1.330 Pa)^{300, 545}. In der Entwicklung befinden sich zunehmend fluorierte Carbonate sowie sulfon- und phosphatbasierte Lösungsmittel (siehe Abbildung 147). Die Starttemperatur der thermischen Zersetzung an lithiierten Anoden (T_{Onset}) ist hauptsächlich abhängig vom Lithiumsalz (siehe Kapitel 5.4.1).

5.4.2.4 Bewertung

Konventionelle organische Lösungsmitelelektrolyte können entsprechend der Auftragung in Abbildung 149 bewertet werden. Die betrachteten Lösungsmittelgemische zeigen für die Bewertungsparameter folgende Wertebereiche:

- $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 5 - 10 \text{ mS/cm}$,
- $\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}} = 1 - 4 \text{ mS/cm}$,
- $t_{\text{Li}} = 0,21 - 0,6$,
- $T_{\text{min}} = -20 - 60^\circ\text{C}$,
- $\varphi_{\text{Ox}} = 3,6 - 6,1 \text{ V}$,
- $\varphi_{\text{Red}} = 0,2 - 0,8 \text{ V}$,
- $T_{\text{F}} = -20 - 130^\circ\text{C}$,
- $T_{\text{Sdp}} = -20 - 130^\circ\text{C}$,
- $T_{\text{Onset}} = 60 - 170^\circ\text{C}$.

Diese sind abhängig von den Mischungsverhältnissen sowie dem Lithiumleitsalz, dessen Konzentration und den jeweiligen Elektrolyten. Da somit eine Vielzahl an Freiheitsgraden besteht, wird die Bewertung auf der Grundlage eines Minimalwertes (Abbildung 149-schwarze Linie) und eines Maximalwertes (Abbildung 149-grüne Linie) für die Substanzklasse durchgeführt. In derzeitigen Systemen wird in der Regel LiPF₆ als Leitsalz eingesetzt.

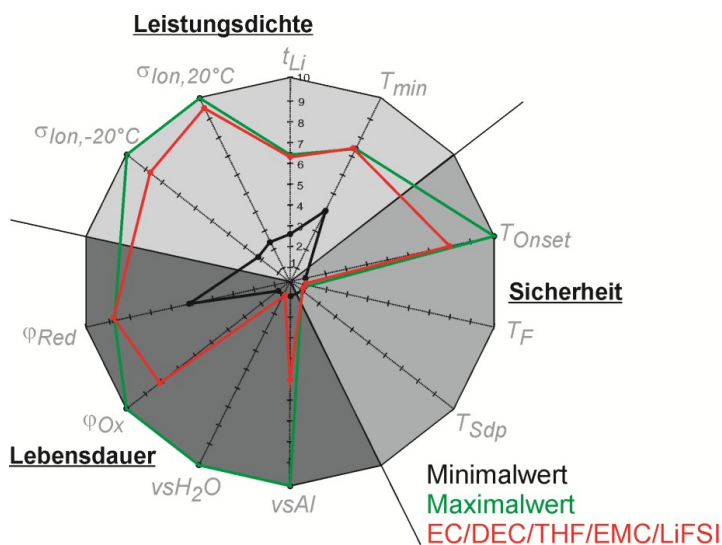


Abbildung 149: Bewertung von Elektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel mit verschiedenen Leitsalzen: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), abstrahierter Verlauf für Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Tetrahydrofuran/ Ethylmethylcarbonat/ LiFSI: 1/1/1/3/1M (rote Linie).

Die Bewertungsskala für Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 ($\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}$) und -20°C ($\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}$), die Li-Transportzahl t_{Li} und die minimale Einsatztemperatur T_{min} ist im Kapitel 4.2 beschrieben. Die Starttemperatur der thermischen Reaktion mit dem Lösungsmittel T_{Onset} hängt vom verwendeten Lithiumsalz ab (siehe Kapitel 5.4.1). Dementsprechend nimmt T_{Onset} Werte zwischen 60°C (LiBF₄ als Leitsalz) und 170°C (LiBOB oder LiDFOB als Leitsalz) an. Eine Skalierung für die Siede- T_{Sdp} und Flammtemperatur T_{F} kann aufgrund von mangelnden Kennwerten für die Elektrolyte nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund ist lediglich zwischen flüchtigen ($\text{BW}(T_{\text{Sdp}}) = 1$) und nichtflüchtigen ($\text{BW}(T_{\text{Sdp}}) = 10$) beziehungsweise zwischen brennbaren ($\text{BW}(T_{\text{F}}) = 1$) und nichtbrennbaren ($\text{BW}(T_{\text{F}}) = 10$) Systemen zu

unterscheiden. Für die Definition der Bewertungsskala der elektrochemischen Stabilität wird für φ_{Red} eine Skala zwischen $\varphi_{Red} = 0 \text{ V}$ (10) und $\varphi_{Red} = 1,5 \text{ V}$ (1) gewählt. Für φ_{Ox} ist ein Oxidationspotential von $\varphi_{Ox} = 3,6 \text{ V}$ mit einem Bewertungsfaktor von 1 belegt und ein Wert von $\varphi_{Ox} = 6 \text{ V}$ mit einem Bewertungsfaktor von 10.

Daraus folgen relativ zu anderen Elektrolyten hohe Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte. Die Stabilität gegenüber Oxidation variiert abhängig vom Lösungsmittel, vom Lithiumsalz und von der eingesetzten Elektrode in einem weiten Bereich ($BW(\varphi_{Ox}) = 1 - 10$). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Elektrolyten durch die Bildung von Oberflächenschichten teilweise kinetisch stabilisiert werden. Die hydrolytische Stabilität sowie die Passivierung gegenüber Al sind abhängig vom Leitsalz. Dem Reduktionspotential können im Vergleich zu den übrigen Elektrolytsystemen durchweg hohe Bewertungsfaktoren zugeordnet werden. Problematisch sind die im Vergleich zu den übrigen Elektrolyten niedrigen Siede- und Flammpunktemperaturen, die zu Sicherheitsproblemen der Substanzklasse führen. Die Onsettemperaturen hängen hauptsächlich vom Lithiumsalz ab. Dies führt dazu, dass sich Minimal- und Maximalwert stark voneinander unterscheiden. Zusätzlich sind die abgeleiteten Bewertungsfaktoren für das im Rahmen des Kapitels 5.4.1 als optimal eingestufte Lithiumsalz LiFSI mit dem Elektrolytsystem, das die geringste Minimaltemperatur verzeichnet (Abbildung 149-rote Linie).

5.4.3 Elektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten

Im Gegensatz zu herkömmlichen Elektrolytlösungen, die durch Auflösung von Leitsalzen in konventionellen polaren Lösungsmitteln erhalten werden, stellen ionische Flüssigkeiten (engl.: Ionic Liquids, ILs) flüssige Salze dar, die lediglich aus Ionen bestehen. Einige Vertreter von Kationen sind in Abbildung 150 dargestellt. Die zugehörigen Anionen werden ebenfalls in Lithiumleitsalzen eingesetzt (siehe Abbildung 142). Ionische Flüssigkeiten liegen, wie ausführlich in Übersichtsartikeln von Wasserscheid oder Armand beschrieben^{546-547(pp57-147)}, unter 100°C in flüssiger Phase vor, was hauptsächlich auf die Erniedrigung der Kristallisationsenthalpie durch Symmetrieeffekte zurückzuführen ist⁵⁴⁸⁻⁵⁴⁹. Die Stoffgruppe wird derzeit für die Anwendung als Lösungsmittel, Ölersatzstoff, Wärmeüberträgerflüssigkeit, Elektrolyt oder Katalysator diskutiert⁵⁴⁷.

Die vielfältigen Einsatzgebiete resultieren aus den potentiellen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten (Beispielwerte für N-Ethyl-N'-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [EtMelm][TFSI]):

- vernachlässigbarer Dampfdruck (Ausnahme bilden destillierbare ionische Flüssigkeiten: [HMelm][OAc]),
- hohe Gesamtionenleitfähigkeit ($\sigma_{ion, 20^\circ\text{C}}([\text{EtMelm}][\text{TFSI}]) \approx 8,4 \text{ mS/cm}$)¹³⁵,
- hohe Zündtemperatur und hohe Flammpunkte ($T_F > 200^\circ\text{C}$),
- breiter Flüssigkeitsbereich ($T_{Smp}([\text{EtMelm}][\text{TFSI}]) = -3^\circ\text{C}$ ⁵⁵⁰; $T_{Sdp}([\text{EtMelm}][\text{TFSI}]) = -$),
- eine chemische Stabilität gegenüber Oxidation, Hydrolyse oder der Reduktion an Lithium ([EtMelm][TFSI]: vsO₂, vsH₂O, vsLi),
- ein breites elektrochemisches Fenster, so weist [EtMelm][TFSI] eine Stabilität von $4,3 \text{ V}$ an Pt-Elektroden auf ($\Delta\varphi([\text{EtMelm}][\text{TFSI}], \text{Pt}) = 4,3 \text{ V}$)⁵⁵¹,
- eine ausreichende thermische Stabilität ($T_{Dekomp}([\text{EtMelm}][\text{TFSI}]) = 400^\circ\text{C}$)⁵⁵¹,
- Einstellbarkeit der Eigenschaften durch chemische Modifikation der Ionen. Dadurch kann zudem die Brönstedacidität, Lewisacidität und die Hydrophilie der Verbindungen variiert werden.

In der Bewertung werden die Kennwerte für folgende reine ionische Flüssigkeiten und zugehörige ionische Flüssigkeit-Salzgemische (siehe Tabelle 64) erfasst:

- N-Butyl-N'-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BuMelm][TFSI],
- [EtMelm][TFSI],

- [EtMelm][BF₄],
- N,N-Butylmethylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BuMePy][TFSI],
- [BuMePy][FSI],
- N,N,N-Trimethoxyethyl-N-ethylammonium-bis(fluorsulfonyl)imid [N(EtOMe)₃Et][FSI]
- sowie eine äquimolare Mischung aus N-Methyl-N-propylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [MePrPy][TFSI].

Wie im Kapitel 4.2 beschrieben, hängen die Werte für Gesamtionenleitfähigkeiten ($\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}$, $\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}$), Lithiumtransportzahl (t_{Li}) und die minimale Einsatztemperatur (T_{min}) von der Art und Konzentration des Lithiumleitsalzes ab. Letztere wird z.B. durch den Glas- oder Schmelzübergang des Elektrolyten festgelegt. Das Leitsalz wird für die Bewertung als die Li-Verbindung des Anions der ionischen Flüssigkeit definiert. Die Kennwerte werden für eine maximale Salz-konzentration ermittelt.

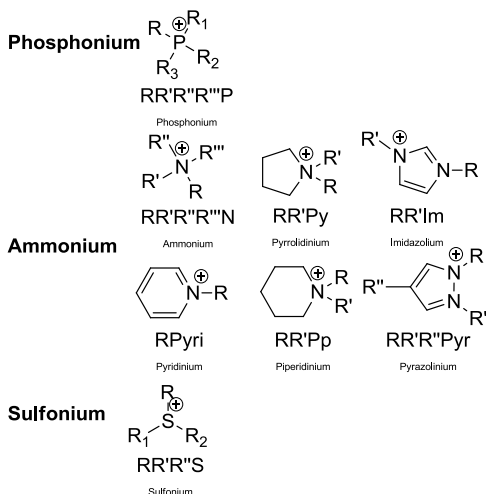


Abbildung 150: Chemischer Aufbau ausgewählter Kationen von ionischen Flüssigkeiten.

5.4.3.1 Leitfähigkeit

Die ionische Gesamtleitfähigkeit der betrachteten, reinen ionischen Flüssigkeiten liegt zwischen 17,8 und 1,8 mS/cm bei 20 °C für [EtMelm][BF₄] und [N(EtOMe)₃Et][FSI]^{550, 552}. Bei der Zugabe eines Lithiumleitsalzes nimmt die Leitfähigkeit durch Ionenpaarbildung und Zunahme der Viskosität signifikant ab. Dies führt zu einer Reduktion der Gesamtionenleitfähigkeit auf Beträge zwischen $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 10,6$ und 0,05 mS/cm für [EtMelm][BF₄]/LiBF₄ (1 mol/kg) und [BuMelm][TFSI]/LiTFSI (0,38 mol/kg)¹⁴⁸⁻¹⁴⁹. Somit liegen die Gesamtionenleitfähigkeiten von Gemischen von ionischen Flüssigkeiten und Leitsalzen in ähnlichen Bereichen wie die für Elektrolyte mit konventionellen organischen Lösungsmitteln. Berücksichtigt man zusätzlich die Lithiumtransportzahlen $t_{\text{Li}}([\text{BuMelm}][\text{TFSI}]/\text{LiTFSI}) = 0,03$ ¹⁴⁹, $t_{\text{Li}}([\text{EtMelm}][\text{BF}_4]/\text{LiBF}_4) = 0,16$ ⁵⁵³, so liegen diese deutlich unterhalb der Werte für konventionelle organische Lösungsmittel ($t_{\text{Li}}(\text{PC}/\text{LiBOB}) \approx 0,5$)⁵¹⁸. Die Leitfähigkeitswerte bei -20 °C sind gegenüber den Leitfähigkeiten bei 20 °C deutlich reduziert und liegen unterhalb der Werte für konventionelle organische Lösungsmittel ($\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}([\text{BuMePy}][\text{TFSI}]/\text{LiTFSI}) \approx 10^{-4}$ mS/cm)¹⁴⁸. In Verbindung mit den geringeren Lithiumtransportzahlen führt dies zu deutlich verringerten Lithiumleitfähigkeiten für ionische Flüssigkeiten bei Temperaturen von -20 °C.

Wie unter anderem von Roling et al. beschrieben, ist die geringere Mobilität der Li-Kationen in ionischen Flüssigkeiten auf die Bildung von Li-Anionkomplexen, dem damit verbundenen

erhöhten Diffusionskoeffizienten des Kations der ionischen Flüssigkeit und der erhöhten Viskosität der Medien zurückzuführen^{150, 554}. Durch die Erhöhung der Anion-Kation-Wechselwirkung in der ionischen Flüssigkeit durch Einführung von Methoxyethyl-substituenten in Ammoniumkationen in [N(EtOMe)₃Et][FSI] konnten Transportzahlen von bis zu 0,65 erreicht werden⁵⁵². Allerdings ist die Ionenleitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit mit $\sigma_{\text{ion}, 20^\circ\text{C}} = 0,24 \text{ mS/cm}$ aufgrund der höheren Viskosität geringer als für hochleitfähige ionische Flüssigkeiten. Ein weiterer Aspekt bezüglich der Leitfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten ist die oft nur geringe Löslichkeit des Lithiumsalzes in der ionischen Flüssigkeit. Dadurch wird die Lithiumleitfähigkeit zusätzlich beschränkt¹⁵⁰.

Die Minimaltemperatur (T_{min}) von ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyten ist in der Regel durch den Glasübergang begrenzt, da die Kristallisation bei zunehmenden Salzkonzentrationen gehemmt wird (siehe Kapitel 4.2)¹⁸⁴. Dementsprechend nimmt T_{min} in der Regel Werte zwischen -55 ([N(EtOMe)₃Et][FSI]/LiFSI)⁵⁵² und -90 °C ([BuMelm][TFSI]/LiTFSI)¹⁷⁹ an. Für Systeme, deren Kristallisation nicht gehemmt ist, liegen die Minimaltemperaturen deutlich darüber ($T_{\text{min}} \approx -10$ - -18 °C). Demnach wird die im Kapitel 4.2 beschriebene Abfolge der Leitfähigkeit auch für eine tiefergehende Analyse von ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyten bestätigt.

5.4.3.2 Aluminiumkorrosion

Die Korrosion von Al ist in ionischen Flüssigkeiten mit LiTFSI-Leitsalz gegenüber den Flüssigelektrolyten vermindert⁵⁵⁵. Dies wird von Myung et al. auf die reduzierte Löslichkeit von Al-TFSI-Komplexen in den ionischen Flüssigkeiten zurückgeführt²⁹⁰. Somit wird ionischen Flüssigkeiten eine Bewertungskennzahl für die Al-Korrosion von BW(vsAl) = 10 zugeordnet. Daher wird der Einsatz von LiTFSI und LiOTf in ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu konventionellen organischen Lösungsmitteln nicht ausgeschlossen.

5.4.3.3 Stabilität gegenüber Hydrolyse

Die hydrolytische Stabilität ist in ionischen Flüssigkeiten auch mit labilen Leitsalzen wie LiPF₆ gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln erhöht, da die Wasseraufnahme in ionischen Flüssigkeiten durch ihren oftmals hydrophoben Charakter wesentlich geringer⁵⁴⁵ und die Reaktivität von LiPF₆ proportional zum Dissoziationsgrad ist⁵⁵⁶. Dieser fällt in ionischen Flüssigkeiten geringer aus, sodass ionischen Flüssigkeiten eine Bewertungskennzahl für die Stabilität gegenüber Hydrolyse von BW(vsH₂O) = 5 - 10 zugeordnet wird. Eine geringere Dissoziation wirkt sich nach Gl. 25 jedoch negativ auf die Gesamtionenleitfähigkeit aus.

5.4.3.4 Elektrochemische Stabilität

Ein oft angesprochener Vorteil von ionischen Flüssigkeiten ist deren breites elektrochemisches Fenster⁵⁴⁷. Abbildung 151 enthält die publizierten Werte für φ_{Ox} und φ_{Red} der betrachteten ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyte gegenüber Platinelektroden. Demnach hängt die kathodische Stabilität stark vom jeweiligen Kation ab und es können mit Pyrrolidinium- und der Ammonium-IL Reduktionspotentiale von 0 V erreicht werden. Die ionischen Flüssigkeiten mit Imidazoliumkationen weisen im Gegensatz dazu Werte von $\varphi_{\text{Red}} \approx 1 \text{ V}$ auf. Generell nimmt die Stabilität gegenüber Reduktion in Abhängigkeit von dem Kation in der Folge ab: Ammonium > Piperidinium > Pyrrolidinium > Pyridinium > Imidazolium^{151, 517, 557}. Das Anion beeinflusst ebenfalls die Kationenstabilität und umgekehrt⁵⁵⁸. Neben dem Wert für φ_{Red} spielt die Bildung von Oberflächenschichten für die Stabilisierung der ionischen Flüssigkeit eine Rolle. So weist [BuMelm][TFSI] einen Wert von etwa 1 V auf, ist jedoch stabil gegenüber Li-Elektroden¹³⁵. Die Zyklisierung von Graphit ist mit ionischen Flüssigkeiten, die keine SEI bilden (z.B. [EtMelm][TFSI])⁵⁵⁹ nur bedingt möglich, da wie im Falle von konventionellen organischen Lösungsmitteln die Kationen der

ionischen Flüssigkeit zwischen die Graphenschichten interkalieren, was zu einer Delaminierung der Graphenschichten führt⁵⁶⁰. Somit hängt die Stabilität von der verwendeten Elektrode ab^{301, 561}. Weiterhin spielen Verunreinigungen eine große Rolle für die elektrochemische Stabilität⁵⁵⁷.

Die anodische Stabilität wird in der Regel durch das Anion definiert. Allgemein wird von einer Reihenfolge ähnlich zu der für Lithiumsalze ausgegangen (siehe Kapitel 5.4.1.4)⁵⁵⁷. Die betrachteten ionischen Flüssigkeiten weisen Oxidationspotentiale zwischen $\varphi_{Ox} = 5,2 - 6,3$ V auf und eignen sich somit durchweg zum Einsatz mit neuen 5-V-Kathodensystemen⁵⁶².

5.4.3.5 Thermische Stabilität

Der obere Anwendungsbereich von ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyten wird durch die Dekompositionstemperatur begrenzt. Diese nimmt für die betrachteten Systeme Werte zwischen $T_{Dekomp} = 100 - 447$ °C an und liegt damit klar oberhalb der Siedetemperaturen von konventionellen organischen Lösungsmitteln und erfüllen durchweg die für EVs und HEVs geforderten Werte von 85 °C (siehe Kapitel 4.4). Da ionische Flüssigkeiten bis zu ihrer Zersetzung einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen, kann kein Siedepunkt angegeben werden. Die Stabilität von Salzen mit ionischen Flüssigkeiten ist zudem oft höher als die von reinen ionischen Flüssigkeiten⁵¹⁷. Zudem werden die betrachteten Verbindungen bis zu der jeweiligen Dekompositionstemperatur als nichtbrennbar eingestuft. Demzufolge erhalten alle betrachteten ionischen Flüssigkeiten Bewertungskennzahlen für die Bewertung der Brennbarkeit und des Siedepunkts von $BW(T_F) = BW(T_{Sdp}) = 10$. Somit weisen sie durchweg höhere Faktoren auf als konventionelle organische Lösungsmittellektrolyte.

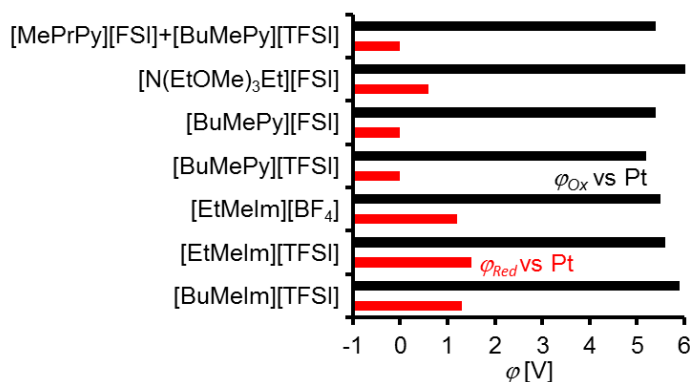


Abbildung 151: Elektrochemische Stabilität in V vs Li/Li^+ gegenüber Pt-Elektroden von ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyten mit Lithiumsalzen, die das Anion der ionischen Flüssigkeit enthalten: Reduktionspotential (roter Balken); Oxidationspotential (schwarzer Balken).

Die Reaktivität der ionischen Flüssigkeiten gegenüber Elektrodenmaterialien ist in der Literatur bislang nur unzureichend charakterisiert. Ergebnisse von Wang, Ue oder Profatilova sprechen dafür, dass sich der grundlegende Mechanismus im Falle thermischer Reaktion ähnlich dem von konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten verhält (siehe Kapitel 4.4)^{301, 561, 563}. Allerdings zeigen erste Studien, dass die Starttemperaturen der Reaktion von ionischen Flüssigkeiten mit LiTFSI mit lithiierten Graphit- oder Si-Anoden vergleichbar mit konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten auf Basis von $LiPF_6$ sind ($T_{Onset}(Li_xC_6) = 72$ vs 97 °C für [EtMelm][TFSI]/LiTFSI vs Ethylencarbonat/Ethylmethylcarbonat/ $LiPF_6$)³⁰¹. Eigentlich weisen LiTFSI basierte Elektrolyte höhere Werte für T_{Onset} auf als $LiPF_6$ basierte (siehe Kapitel 5.4.1.5). Dieses Ergebnis ist somit ein erstes Indiz dafür, dass ionische Flüssigkeit basierte Elektrolyte instabiler gegenüber der thermischen Zersetzung an Anoden sind als konventionelle organische Lösungsmittel-

elektrolyte. Die Reaktionsenthalpien der Zersetzung von ionischen Flüssigkeiten fallen im Gegensatz dazu geringer aus als für konventionelle Elektrolyte ($\Delta H(\text{Li}_x\text{C}_6) = 105$ vs 551 J/g für $[\text{EtMelm}][\text{TFSI}]/\text{LiTFSI}$ vs Ethylencarbonat/ Ethylmethylcarbonat/ LiPF_6)³⁰¹.

Mit $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ ⁵⁶³ oder $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ ⁵⁶¹ werden vergleichbare Starttemperaturen und geringere Reaktionsenthalpien beobachtet. Die geringere Produktion von gasförmigen Degradationsprodukten (z.B.: CO_2) wirkt sich positiv auf die Zellsicherheit aus³⁰¹. Wang et al. schrieben $[\text{TFSI}]$ basierten ionischen Flüssigkeiten bessere Sicherheitseigenschaften als FSI basierten zu⁵⁶¹. Die Sicherheit in Abhängigkeit von dem Kation nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: $[\text{EtMelm}] < [\text{BuMelm}] < [\text{MePrPy}] < [\text{BuMePy}] < \text{N-Trimethyl-N-butylammonium } [\text{Me}_3\text{BuN}]$.

Diesen Beobachtungen entsprechend werden ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyten in erster Näherung vergleichbare Bewertungskennzahlen für $\text{BW}(T_{\text{Onset}})$ zugeordnet wie LiPF_6 basierten Elektrolyten mit konventionellen organischen Lösungsmitteln.

5.4.3.6 Bewertung

Demzufolge können den betrachteten ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyten folgende Eigenschaften zugeordnet werden:

- $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 0,05 - 10 \text{ mS/cm}$,
- $\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}} = 10^{-4} - 0,7 \text{ mS/cm}$,
- $t_{\text{Li}} = 0,03 - 0,65$,
- $T_{\text{min}} = -10 - -90^\circ\text{C}$,
- $\varphi_{\text{Ox}} = 5,2 - 6,3 \text{ V}$,
- $\varphi_{\text{Red}} = 0 - 1,5 \text{ V}$,
- $T_{\text{F}} = -$,
- $T_{\text{Sdp}} = -$,
- $T_{\text{Dekomp}} = 100 - 450^\circ\text{C}$,
- $T_{\text{Onset}} \approx 80^\circ\text{C}$.

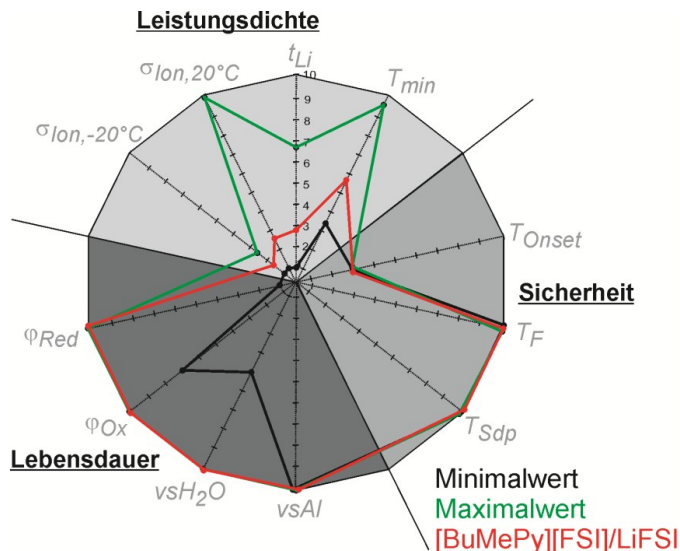


Abbildung 152: Bewertung von Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für $[\text{BuMePy}][\text{FSI}]/\text{LiFSI}$: $0,3 \text{ mol/kg}$ (rote Linie).

Diese sind somit abhängig von der ionischen Flüssigkeit in relativ zu anderen Substanzklassen sehr breiten Bereichen einstellbar. Problematisch ist dabei, dass die verschiedenen Faktoren nicht gleichförmig mit einer Veränderung der chemischen Struktur von Anion oder Kation beeinflusst werden. Somit können die jeweiligen Maximalwerte nicht von einer einzelnen ionischen Flüssigkeit erreicht werden. Zusätzlich sind die Eigenschaften vom Lithiumleitsalz und dessen Konzentration und der jeweiligen Elektrode abhängig. Entsprechend ergeben sich die in Abbildung 152 dargestellten Minimal- (schwarze Linie) und Maximalwerte (grüne Linie) für die betrachteten ionischen Flüssigkeiten. Des Weiteren enthält die Abbildung die Bewertung des [BuMePy][FSI]/LiFSI-Elektrolyten (rote Linie), der unter den ionischen Flüssigkeiten die vorteilhaftesten Eigenschaften aufweist. Daraus folgen relativ zu konventionellen organischen Lösungsmittелеlektrolyten geringere Lithiumleitfähigkeiten. Der Parameter der Minimaltemperatur kann zum Teil optimiert werden. Die elektrochemische Stabilität liegt bezüglich des Oxidationspotentials durchweg oberhalb von konventionellen organischen Lösungsmitteln. Die kathodische Stabilität ist zum Teil erhöht. Während sich das Ausbleiben von Sieden oder Brennen für ionische Flüssigkeiten und die hohen Dekompositionstemperaturen positiv auf die Bewertung der Sicherheit auswirken, stellt die angenommene Starttemperatur von $T_{Onset} \approx 80\text{ °C}$ für die thermische Reaktion mit Graphitanoden ein Problem bezüglich der Sicherheit dar. Dieser Wert sollte jedoch für die verschiedenen Systeme verifiziert werden.

5.4.4 Polymerfestelektrolyte

Polymerfestelektrolyte können in reine Polymerleitsalzmischungen und Polymerkomposite unterteilt werden. Letztere enthalten neben dem Leitsalz eine zusätzlich anorganische Komponente (TiO_2 , BaTiO_3 , SiO_2 ,...). Der Zusatz von anorganischen Nanopartikeln führt in der Regel zu höheren Leitfähigkeiten, höheren mechanischen Stabilitäten und höheren Li-Transportzahlen¹⁴⁰. Das Leitsalz wird in der Polymermatrix durch polare Gruppen ($-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$,...) im Polymerrückrat oder der Seitenkette solvatisiert und sorgt für die ionische Leitfähigkeit der Substanzklasse^{140, 142}. Abbildung 153 skizziert Polymere, die in Polymerfestelektrolyten eingesetzt werden. Für die Bewertung werden einige in der Literaturanalyse als vielversprechend eingestufte Systeme berücksichtigt:

- ein Komposit aus Polyethylenoxid (PEO) und BaTiO_3 mit LiTFSI (Li/O: 1/18),
- ein Komposit aus PEO und TiO_2 mit LiClO_4 (10 %-m),
- Polyacrylnitril (PAN) mit LiBOB (50 %-m),
- Polypropylenoxid (PPO) mit LiOTf (Li/O: 1/18),
- ein PEO-Poly(methylmethacrylat) (PMMA)-Lithiummethacrylat (LiMAA)-Blockcopolymer mit LiBOB (EO/Li: 3/1),
- ein Komposit aus PEO-Polyacrylsäure-PMMA-Copolymer mit Al_2O_3 und LiClO_4 (10 %-m).

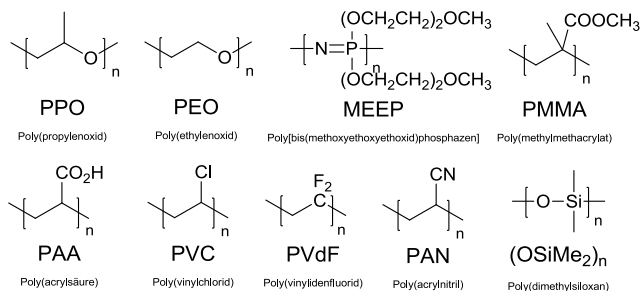


Abbildung 153: Chemische Struktur verschiedener Polymerelektrolyte.

5.4.4.1 Leitfähigkeit

Die Kennwerte von Polymerfestelektrolyten sind im Anhang aufgelistet (siehe Tabelle 65). Die Ionenleitung in Polymerelektrolyten wird hauptsächlich durch die Segmentbeweglichkeit der Polymerketten oberhalb des Glaspunktes der amorphen Phase der Polymermatrix limitiert⁵⁶⁴. Kristalline Phasen sind für die mechanische Stabilisierung des Polymers notwendig. Die Lithiumtransportzahlen der bewerteten Elektrolyte variieren in einem weiten Bereich zwischen 0,1 (PPO/LiOTf)¹⁵⁵ und 0,9 (PEO-*b*-(PMMA-*ran*-LiPMAA))⁵⁶⁵. Positiv wirkt sich neben dem Zusatz von „Anionenfängern“, die Erhöhung der Salzkonzentration und die Reduzierung des freien Volumens im Polymer aus, die jeweils zu einer Verringerung der Anionmobilität führen⁵⁶⁵. Die Minimaltemperatur ist dementsprechend begrenzt durch den Glasübergang der Polymermatrix¹⁷¹. Sie beträgt zwischen -26 für ein PEO-PMMA-Copolymer mit LiBOB⁵⁶⁶ und -66 °C für ein PPO basiertes Polymer mit LiOTf¹⁵⁵. Während der Wert für t_{Li} von Polymerfestelektrolyten vergleichbar und höher als der von Flüssigelektrolyten ist, sind die Ionenleitfähigkeiten bei 20 und -20 °C deutlich erniedrigt. Sie nehmen Werte zwischen $\sigma_{Ion,20^{\circ}C} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mS/cm (PEO/LiTFSI)⁴¹⁹ und $\sigma_{Ion,20^{\circ}C} = 0,14$ mS/cm (PAN/LiBOB)¹⁷¹ an und sind bei -20 °C in der Regel nicht charakterisiert. Der Wert des am besten leitfähigen PAN/LiBOB-Elektrolyten spricht mit $\sigma_{Ion,-20^{\circ}C} = 2 \cdot 10^{-3}$ mS/cm¹⁷¹ dafür, dass die Leitfähigkeit der Substanzklasse unterhalb von 20 °C als unzureichend eingestuft werden muss. Dementsprechend wird die Anwendung bei Temperaturen oberhalb von 60 °C diskutiert, bei der deutlich höhere Leitfähigkeiten erreicht werden ($\sigma_{Ion,60^{\circ}C}$ (PEO/LiTFSI) = 0,4 mS/cm)⁴¹⁹. Zusätzlich zu den geringen Leitfähigkeiten der Reinmaterialien kommen erhöhte Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Elektrolyt zustande. Diese resultieren aus dem Volumeneffekt der Elektrodenmaterialien während der Zyklierung (siehe auch Kapitel 4.3.7) und der Tatsache, dass mechanische Spannungen zu Kontaktabrissen führen. Somit werden Polymerfestelektrolyte in Hinblick auf deren Kennwerte zur Bewertung der Leistungsdichte für die Anwendung in EVs und HEVs ausgeschlossen.

5.4.4.2 Elektrochemische Stabilität

Alle betrachteten Elektrolyte wurden erfolgreich in reversiblen Li-Abscheidungsexperimenten getestet und sind somit zumindest kinetisch stabil bei Potentialen von $\varphi_{Red} = 0$ V. Die Stabilität gegenüber Oxidation an Pt- oder GC-Elektroden reicht von $\varphi_{Ox} = 3,8$ V für den PPO/LiOTf-Elektrolyten⁵⁶⁷ bis 4,75 V für den PEO-*b*-(PMMA-*ran*-LiPMAA)/LiBOB-Elektrolyten⁵⁶⁵. Somit weist die Substanzklasse keine ausreichende anodische Stabilität für Hochvoltkathodensysteme auf. Abhängig vom Lithiumsalz sind die Elektrolyte stabil gegenüber Hydrolyse. Die Auflösung von Al spielt keine Rolle. Somit wird Polymerfestelektrolyten eine BW(vsAl)-Kennzahl von 10 zugeordnet.

5.4.4.3 Thermische Stabilität

Die Sicherheitskennwerte sind im Vergleich zu flüssigen Elektrolyten deutlich verbessert. So charakterisierten Saito et al. eine Starttemperatur der thermischen Zersetzung von geladenen MCMB-Anoden mit PEO-LiTFSI-Elektrolyten von $T_{Onset} = 320$ °C und eine Enthalpie von $\Delta H = 160$ J/g (T_{Onset} (Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆) = 80 °C; ΔH (Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆) = 1.500 J/g)⁵⁶⁸. Des Weiteren weisen Polymerfestelektrolyte keinen Siedepunkt auf und lassen sich bei Temperaturen unterhalb von 200 °C nicht entzünden¹⁴⁵.

5.4.4.4 Bewertung

Weitere Vorteile gegenüber Flüssigelektrolyten ergeben sich durch¹⁴⁵:

- die gute Verarbeitbarkeit der Polymere und den daraus folgenden flexiblen Zellaufbau,
- die Verringerung der Li-Dendritbildung,

- die Möglichkeit das Separatorpolymer durch den Polymerfestelektrolyten zu ersetzen,
- eine optimierte mechanische Stabilität.

Man erhält entsprechend der Bewertung in Abbildung 154 unzureichende Faktoren für die Leitfähigkeit, während die Bewertung der Sicherheit und Lebensdauer vielversprechend ausfällt. Dies gilt für alle Kennwerte mit Ausnahme der anodische Stabilität, die dazu führt, dass der Einsatz von Kathoden mit hohen Potentialen ohne Zusatz von Additiven wahrscheinlich nicht möglich ist.

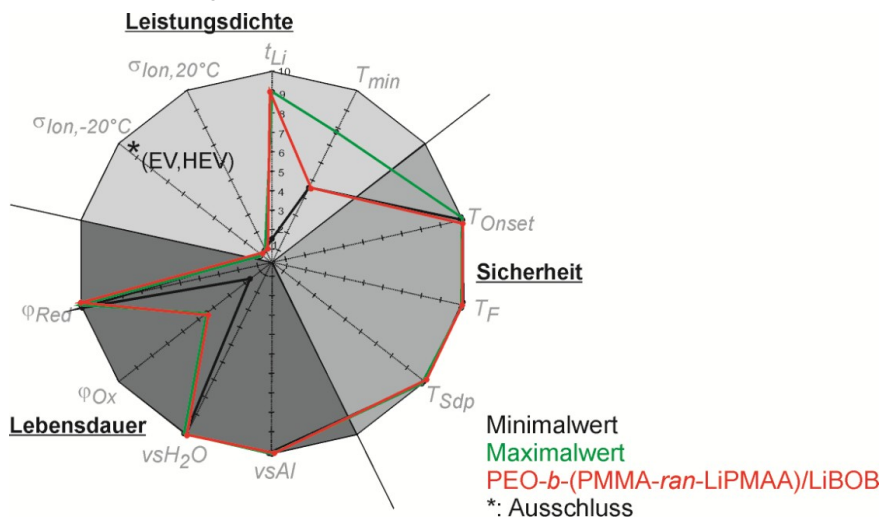


Abbildung 154: Bewertung von Elektrolyten auf Basis von Polymerfestelektrolyten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für PEO-b-(PMMA-ran-LiPMAA)/LiBOB: 1/3 (rote Linie).

5.4.5 Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel

Bei der Gelierung von konventionellen organischen Lösungsmitteln und einem Leitsalz in einer Polymermatrix erhält man Polymergelelektrolyte, die im Optimalfall die Vorteile der Flüssigelektrolyte (hohe Leitfähigkeit) und der Polymerfestelektrolyte (nichtflüchtig, nichtbrennbar, verringerte Dendritbildung, et cetera) vereinen¹²⁸. Die Grundlagen der Gelphasenbildung⁵⁶⁹ sowie die Transportmechanismen¹³⁰ in Gelen sind ausführlich in der Literatur beschrieben. Es werden dieselben Polymere eingesetzt wie für Polymerfestelektrolyte (siehe Abbildung 153). Wie für die Flüssig- und Polymerfestelektrolyte werden einige in der Literaturanalyse als vielversprechend eingestufte Vertreter der Substanzklasse bewertet (siehe Tabelle 67):

- ein Polyacrylnitril (PAN) basiertes Gel mit LiPF_6 als Leitsalz und einem Ethylencarbonat (EC) Dipropylcarbonat (DPC)-Gemisch,
- ein Copolymer aus PAN und Polyvinylchlorid (PVC) mit LiClO_4 als Leitsalz und Propylencarbonat (PC),
- ein Copolymer aus PAN und PVC mit LiClO_4 als Leitsalz und EC/ Diethylcarbonat (DEC),
- ein Blockcopolymer aus einem Polyvinylidenfluorid (PVdF)-Hexafluoropropylen (HFP)-Copolymer und PAN mit LiClO_4 als Leitsalz und EC/DEC,
- ein PVdF-HFP-Copolymer mit LiTFSI und EC/DEC,
- ein PVdF-HFP-Copolymer mit LiClO_4 und EC/PC,
- ein Polymethylmethacrylat (PMMA)-Homopolymer mit LiTFSI und EC/PC,
- ein PMMA-Homopolymer mit LiClO_4 und PC/DEC,
- ein Polyethylenoxid (PEO)-Poly(ethylenglycoldimethylether) (PEGDME)-Copolymer mit LiAlO_2 -Partikeln, LiTFSI und EC.

Es kommen somit wie im Falle von Polymerfestelektrolyten sowohl Homopolymere als auch Copolymere und Composite mit anorganischen Partikeln zum Einsatz. In der Regel werden Mischungen von konventionellen organischen Lösungsmitteln zugesetzt.

5.4.5.1 Leitfähigkeit

Die Ionenleitfähigkeit der betrachteten Vertreter liegt zwischen $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 0,2$ und 5 mS/cm bei Raumtemperatur. Bei -20°C ist der Wert um etwa eine Größenordnung reduziert ($\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}} = 0,02 - 0,5 \text{ mS/cm}$). Somit ist die Leitfähigkeit im Vergleich zu Polymerfestelektrolyten um ein bis drei Dekaden höher, allerdings etwas geringer als für konventionelle organische Lösungsmitelektrolyte. Die mittlere Lithiumtransportzahl hingegen ist, wie im Kapitel 4.2 für die Entwicklung der Bewertungsskalen hergeleitet, mit Werten zwischen $t_{\text{Li}} = 0,3 - 0,8$ höher als die der konventionellen organischen Lösungsmitelektrolyte und der Polymerfestelektrolyte. Da wie für Polymerfestelektrolyte hauptsächlich die amorphen Bereiche der Polymermatrix in Verbindung mit dem Lösungsmitteltransport durch Poren zur Leitfähigkeit beitragen, bestimmt der Glasübergang des Gels die untere Temperaturgrenze des Elektrolyten⁵⁷⁰. Der Glasübergang des Gels wird durch das eingesetzte organische Lösungsmittel bestimmt⁴⁸⁵. Dementsprechend beträgt T_{min} zwischen -35 und -85°C für Gele, die binäre Lösungsmittelgemische enthalten. Wenn lediglich Ethylencarbonat als Lösungsmittel zugegeben wird, das bei relativ hohen Temperaturen kristallisiert, ist die Minimaltemperatur stark erhöht ($T_{\text{min}}(\text{PEO/PEGDME/LiAlO}_2\text{+LiTFSI+EC}) \approx 13^\circ\text{C}$ ⁵⁷¹, siehe auch Kapitel 5.4.2).

5.4.5.2 Elektrochemische Stabilität

Die Stabilität gegenüber elektrochemischer Oxidation von Gelen ist mit Werten zwischen $\varphi_{\text{Ox}} = 3,8 - 5,5 \text{ V}$ an Metallelektroden gegenüber Polymerfestelektrolyten deutlich erhöht ($\varphi_{\text{Ox}} = 3,8 - 4,5 \text{ V}$) und erniedrigt im Vergleich zum mittleren Wert von konventionellen organischen Lösungsmitelektrolyten ($\varphi_{\text{Ox}} = 3,6 - 6,1 \text{ V}$). Somit scheint die anodische Stabilität der Polymermatrix limitierend für das Oxidationspotential zu sein. Entsprechend wird nach Song oder Dautzenberg et al. die anodische Stabilität von Polyacrylnitril-Polymeren durch die Oxidation der Polymermatrix begrenzt^{128, 572}. Aufgrund des erhöhten Wertes für φ_{Ox} gegenüber Polymerfestelektrolyten ist jedoch eine zusätzliche Beeinflussung des HOMOs des Polymers (siehe Abbildung 141) durch das Lösungsmittel wahrscheinlich.

Alle betrachteten Polymergele sind stabil gegenüber Lithiumelektroden. Die kathodische Stabilität an inaktiven Metallelektroden liegt entsprechend bei $\varphi_{\text{Red}} = 0 \text{ V}$. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass wie für Flüssig- und Polymerfestelektrolyte, die kinetische Stabilisierung durch die Bildung einer SEI zusätzlich beachtet werden muss und die Stabilität gegenüber Reduktion vergleichbar mit konventionellen organischen Lösungsmitelektrolyten ist⁵⁷².

Die Korrosion von Al ist in Gelen mit LiTFSI-Leitsalz gegenüber den Flüssigelektrolyten vermindert. Dies wird beispielsweise von Li et al. auf die Bildung eines schützenden Oberflächenfilms mit der PEGDME-Silikon-Polymermatrix zurückgeführt⁵⁷³. Myung et al. erklären den verminderten Al-Korrosionsstrom mit der erhöhten Viskosität der Gelelektrolyte, die zu einer optimierten Immobilisierung der Korrosionsprodukte führt²⁹⁰. Somit wird Polymergelelektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel eine BW(vsAl)-Kennzahl von mindestens 5 zugeordnet.

5.4.5.3 Thermische Stabilität

Die Dekompositionstemperatur der Polymermatrix in Gelen stimmt mit jener der reinen Polymere überein ($T_{\text{Dekomp}} \approx 162 - 255^\circ\text{C}$). Begrenzend für die Anwendung der Gele ist jedoch die Schmelztemperatur des Polymers, da kein zusätzlicher Separator für die mechanische Separierung der Elektroden sorgt. Diese liegt zwischen $T_{\text{Smp}} = 115 - 350^\circ\text{C}$. Ausführliche Studien über die thermische Reaktion zwischen geladenen Elektroden und

Gelelektrolyten existieren nicht. Hassoun et al. charakterisierten 2010 eine Onsettemperatur für die Reaktion von PVdF-EC/PC-LiPF₆-Gelen mit geladenen Sn-C-Anoden von $T_{\text{Onset}} = 200\text{ °C}$ mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H \approx 200\text{ J/g}^{574}$. Diese Werte sprechen für deutlich optimierte Sicherheitseigenschaften von Gelelektrolyten im Vergleich zu organischen Lösungsmiteleelektrolyten. Dennoch sind die Gele in der Regel brennbar und weisen im Gegensatz zu ionischen Flüssigkeiten und Polymerfestelektrolyten eine flüchtige Lösungsmittelkomponente mit einem Siedepunkt unterhalb von 150 °C auf.

5.4.5.4 Bewertung

Abbildung 155 skizziert die Bewertungskennzahl für Polymergelelektrolyte entsprechend der hergeleiteten Kennzahlen für die Leitfähigkeit und die Minimaltemperatur sowie die thermischen und elektrochemischen Stabilitätswerte. Demnach können die Eigenschaften von Polymerfestelektrolyten und konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten nicht vollständig auf die Substanzklasse übertragen werden. Gele weisen geringere Leitfähigkeiten auf als die Flüssigkeiten und haben im Gegensatz zu den Festelektrolyten einen Flamm- und Siedepunkt und schmelzen bei geringeren Temperaturen. Die Korrosion von Al mit LiTFSI als Leitsalz kann im Vergleich zu Flüssigelektrolyten deutlich verringert werden. Sie stellen eine Elektrolytklasse mit mittleren Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte und mittleren bis hohen Faktoren für die Lebensdauer und Sicherheit dar.

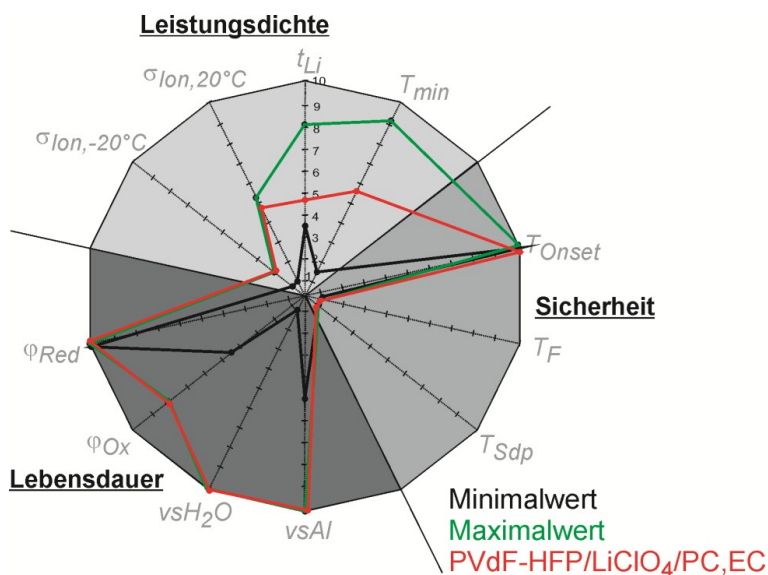


Abbildung 155: Bewertung von Polymergelelektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte PVdF-HFP / LiClO₄ (8) / PC,EC (60) (rote Linie). PVdF: Polyvinylidenfluorid, HFP: Hexafluoropropylen, PC: Propylencarbonat, EC: Ethylencarbonat.

5.4.6 Polymergele auf Basis Ionischer Flüssigkeiten

Polymergele können anstatt auf Basis konventioneller Lösungsmittel auch mit ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden. Analog zu Polymergelen auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel kombiniert diese Substanzklasse die Eigenschaften beider Spezies⁵⁷⁵. Die Bewertung erfolgt auf Grundlage der Kennwerte folgender Gele:

- ein SiO₂-Glas mit [BuMelm][BF₄] und LiOTf,
- ein Polyethylenoxid (PEO)-Homopolymer mit [BuMePy][TFSI] und LiTFSI,

- verschiedene Polyvinylidenfluorid (PVdF)- Hexafluoropropylen (HFP)-Copolymere mit [EtMeIm][FAP] ohne Lithiumsalz, [EtMeIm][B(CN)₄] ohne Lithiumsalz, [MePrPy][TFSI] und LiTFSI, [BuEtPP][TFSI] und LiTFSI, N-Methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [(EtOMe)MePy][TFSI] und LiTFSI mit SiO₂-Partikeln,
- ein Polyacrylnitril (PAN)-Homopolymer mit [MePrPy][TFSI] und LiTFSI,
- ein PAN- Polymethylmethacrylat (PMMA)-Copolymer mit [MePrPy][TFSI] und LiTFSI.

Derzeit in der Diskussion befindliche Gele basieren somit auf anorganischen (SiO₂)⁵⁷⁶ oder organischen Co- oder Homopolymeren, die mit einer ionischen Flüssigkeit und einem Lithiumsalz sowie weiteren Additiven (SiO₂, Al₂O₃,...) geliert werden. Der Zusatz von konventionellen organischen Lösungsmitteln wird häufig diskutiert, jedoch im Folgenden vernachlässigt⁵⁷⁷.

5.4.6.1 Leitfähigkeit

Wie im Falle von Gelen auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel sind die Ionenleitfähigkeiten der ionische Flüssigkeit basierten Gele im Vergleich zu den jeweiligen Flüssigelektrolyten reduziert, was auf die erhöhte Viskosität der ionischen Flüssigkeiten in den Gelen zurückgeführt werden kann¹⁷¹. Die Werte bei Raumtemperatur betragen $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 0,2 - 9 \text{ mS/cm}$ und sind somit vergleichbar mit denen der Gele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel. Im Gegensatz dazu weisen die Gele auf Basis ionischer Flüssigkeiten bei -20 °C Ionenleitfähigkeiten auf, die im Vergleich zu den Spezies auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel im Mittel um etwa eine Größenordnung reduziert sind ($\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}} = 0,002 - 0,2 \text{ mS/cm}$). Dies kann auf die erhöhte Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit zurückgeführt werden (siehe Kapitel 4.2). Die Lithiumtransportzahlen sind vergleichbar mit denen von reinen Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten und damit deutlich geringer als die von Polymergelen mit konventionellen organischen Lösungsmitteln ($t_L = 0,03 - 0,2$). Die Minimaltemperatur ist wie für die anderen Flüssig- und Polymer-elektrolyte in der Regel durch den Glasübergang des Gels gegeben. Dieser ist mit Werten von $T_{\text{min}} = -10 - -120^\circ\text{C}$ sowohl gegenüber ionischen Flüssigkeiten als auch der Gele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel erweitert.

5.4.6.2 Elektrochemische Stabilität

Beim Vergleich des Stabilitätsfensters von Gelen auf Basis ionischer Flüssigkeiten mit denen von reinen ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyten kann ein deutlich reduzierter Wert für die Gele identifiziert werden. Das anodische Zersetzungspotential beträgt dabei zwischen $\varphi_{\text{Ox}} = 4,5 - 5,8 \text{ V}$ an inaktiven Metallelektroden und ist somit hauptsächlich von der Oxidation der Polymermatrix abhängig ($\varphi_{\text{Ox}}(\text{IL}) = 5 - 6,3 \text{ V}$). Für diese Erklärung sprechen ebenfalls die ähnlichen, anodischen Zersetzungspotentiale von Gelen auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel (siehe Kapitel 5.4.5.2). Entsprechendes gilt für die kathodischen Zersetzungspotentiale, die mit $\varphi_{\text{Red}} = 0,75 - 0 \text{ V}$ angegeben werden. Wie für die Flüssig-elektrolyte bilden sich mit den entsprechenden Salzen und ionischen Flüssigkeiten SEIs an Lithiumoberflächen, die den Elektrolyten gegen weiteren Abbau schützen. Wie für ionische Flüssigkeiten und organische Lösungsmittelgele tritt eine verminderte Korrosion des Al-Stromkollektors mit LiTFSI oder LiOTf auf²⁹⁰. Somit wird Polymergelelektrolyten auf Basis von ionischen Flüssigkeiten eine Bewertungskennzahl für die Al-Korrosion von mindestens BW(vsAl) = 5 zugeordnet. Mit demselben Argument wie für die hydrolytische Stabilität von reinen ionischen Flüssigkeiten wird ein Bewertungsfaktor für die Stabilität gegenüber Hydrolyse zwischen BW(vsH₂O) = 5 und 10 angenommen (siehe Kapitel 5.4.3.2).

5.4.6.3 Thermische Stabilität

Im Gegensatz zu Gelen auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel können für die ionische Flüssigkeit basierten Gele keine Flamm- und Siedepunkte angegeben werden, da

die enthaltenen ionischen Flüssigkeiten einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen⁵⁷⁵. Demnach bestimmt die Schmelztemperatur der Polymermatrix die obere Temperaturgrenze. Diese beträgt zwischen $T_{Smp} = 115 - 350\text{ °C}$. Es werden Bewertungsfaktoren von $BW(T_{Sdp}) = 5-10$ abhängig von der Polymermatrix und von $BW(T_F) = 10$ für alle bewerteten Gele angenommen. Da keine Studien über die thermische Reaktion zwischen geladenen Elektroden und ionische Flüssigkeit basierten Gelelektrolyten existieren, werden zu den konventionellen organischen Lösungsmittelgelen vergleichbare Werte angenommen (siehe Kapitel 5.4.5.3).

5.4.6.4 Bewertung

Gele auf Basis ionischer Flüssigkeiten weisen daher Leitfähigkeiten bei 20 °C im mittleren Bereich und Tieftemperaturleitfähigkeiten sowie Lithiumtransportzahlen im unteren Bereich der Elektrolyte auf (siehe Abbildung 156). Die geringe Minimal- sowie die hohe Schmelztemperaturen sorgen für große potentielle Temperaturbereiche für LiBs auf Basis der Gele. Die Sicherheitsparameter sind aufgrund der Nicht-Brennbarkeit und dem ausbleibenden Sieden der Gele gegenüber konventionellen organischen Lösungsmittelgelen optimiert. Die Onsettemperatur kann lediglich abgeschätzt werden. Die Kriterien zur Bewertung der Lebensdauer sprechen für mittlere elektrochemische Stabilitäten, während die Stabilität gegenüber Hydrolyse und Al-Stromkollektoren für alle Gele gegenüber konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten verbessert ist.

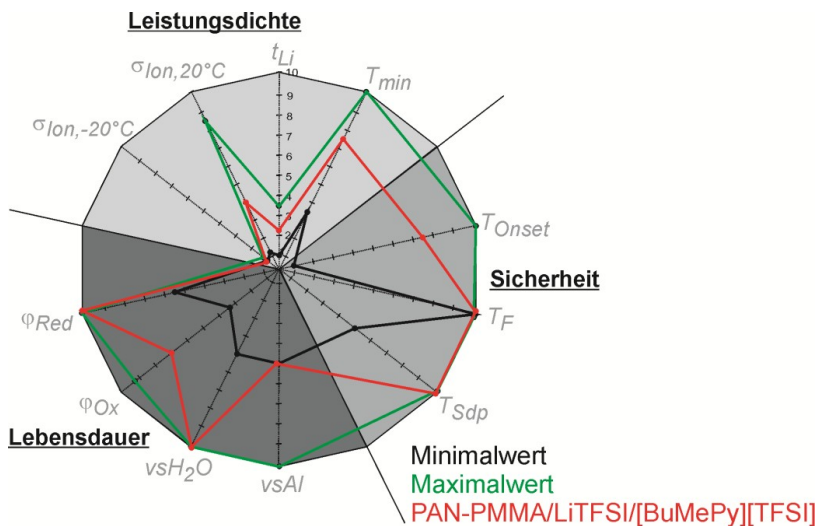


Abbildung 156: Bewertung von Polymergelelektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für PAN-PMMA/LiTFSI/[BuMePy][TFSI] (rote Linie).

5.4.7 Anorganische, amorphe Festelektrolyte

Die Einteilung von anorganischen, lithiumionenleitenden Gläsern und Glaskeramiken sowie deren Leitungsmechanismen und Aufbau ist Gegenstand verschiedener Übersichtsartikel und wird in der vorliegenden Arbeit nicht näher beschrieben^{127, 171, 578-579}. Auf Grundlage einer Literaturanalyse werden die Kenndaten folgender Festelektrolyte zur Bewertung herangezogen (siehe Tabelle 69):

- $\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,8}\text{N}_{0,22}$ (Lithiumphosphoroxynitrid, LiPON)
- $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Lithium superionic conductor, LISICON)
- $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (schwefelbasierter LISICON, thio-LISICON)
- $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$ (thio-LISICON)

- $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40\text{SiS}_2 \cdot 3\text{Li}_3\text{N}$ (thio-LISICON)
- $0,59\text{Li}_2\text{S} \cdot 0,38\text{SiS}_2 \cdot 0,03\text{Li}_3\text{PO}_4$ (thio-LISICON)
- $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (Lithiumaluminiumtitanphosphat, LATP)

5.4.7.1 Leitfähigkeit

Die elektronische Leitfähigkeit kann zumindest bei Raumtemperaturen vernachlässigt werden^{131, 580}, sodass die diskutierten Elektrolyte gleichzeitig auch den Separator darstellen¹⁴². Welchen Wert die elektronische Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen annimmt, ist bislang unzureichend dokumentiert. Lagertemperaturen von kommerziellen LiBs auf Basis von anorganischen Festelektrolyten werden mit bis zu 80 °C angegeben⁵⁸¹. Im Zusammenhang mit einer Selbstentladung von weniger als 0,5 % pro Monat kann die elektronische Leitfähigkeit der Substanzklasse vernachlässigt werden.

Die Gesamtionenleitfähigkeit stellt in der Regel gleichzeitig den Wert für die Lithiumionenleitfähigkeit dar, da Festkörperelektrolyte eine Lithiumtransportzahl von $t_{\text{Li}} = 1$ aufweisen ($\sigma_{\text{Ion}} = \sigma_{\text{Li}}$, siehe auch Kapitel 4.2)⁵⁸². So konnte beispielsweise von Hayashi et al. beim Vergleich von DC-Experimenten bei 1 V an blockierenden Pt-Elektroden ein deutlicher Abfall der Stromdichte beobachtet werden, während an nicht-blockierenden Li-Elektroden eine konstante Stromdichte charakterisiert wurde⁵⁸³. Die Leitfähigkeit für die betrachteten, anorganischen Gläser nimmt Werte zwischen $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 0,1 - 2 \text{ mS/cm}$ bei Raumtemperatur an und liegt damit in einem zu den Polymergelelen vergleichbaren Bereich ($\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}(\text{Gel-IL}) = 0,2 - 9 \text{ mS/cm}$). In Verbindung mit den im Vergleich zu Polymergelelen höheren Lithiumtransportzahlen werden den anorganischen Gläsern jedoch geringfügig höhere Lithiumionenleitfähigkeiten der Reinverbindungen zugeordnet. Die Leitfähigkeiten bei 20 °C nehmen im Mittel in der folgenden Reihenfolge ab: schwefelbasierte Lithium superionic conductors > Lithiumaluminiumtitanphosphate > sauerstoffbasierte LISICON-Verbindungen > Lithiumphosphoroxynitride⁵⁸⁰.

Während die Werte der Substanzklasse bei 20 °C keine starken Abweichungen voneinander zeigen, variieren die Leitfähigkeiten bei -20 °C innerhalb von 3 Größenordnungen ($\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-3} - 1,5 \text{ mS/cm}$) und weisen dieselbe Reihenfolge wie für die Werte bei 20 °C auf. Sie liegen damit in ähnlichen Bereichen wie die Leitfähigkeiten von Polymergelelen bei -20 °C, was mit den ähnlichen Aktivierungsenergien erklärt werden kann ($E_A \approx 10 - 15 \text{ kJ/mol}$, siehe auch Tabelle 17).

Zusätzlich zu den Leitfähigkeiten der Reinmaterialien müssen wie im Falle von Polymerfestelektrolyten (siehe Kapitel 5.4.4.1) Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Elektrolyt beachtet werden⁵⁸⁴. Diese resultieren aus den Volumeneffekten der Elektrodenmaterialien während der Zyklisierung (siehe auch Kapitel 4.3.7) und der Tatsache, dass es beim Auftreten von mechanischen Spannungen zum Kontaktverlust kommt. Weiterhin muss die Bildung von Oberflächenschichten mit höheren Widerständen als für die Reinmaterialien auf der Kathode⁵⁸⁵ und der Anode⁵⁸⁶ berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 5.4.7.2).

Die Minimaltemperatur ist für anorganische Festelektrolyte in der Regel nicht durch Phasenumwandlungen sondern durch die mit sinkenden Temperaturen abnehmende Leitfähigkeit limitiert. In kommerziellen LIPON basierten Zellen wird eine Minimaltemperatur von -40 °C angegeben⁵⁸¹. Laborstudien beschreiben die thermisch abhängige Leitfähigkeit teilweise bis zu Temperaturen von -100 °C⁵⁷⁹. Dementsprechend wird anorganischen Festelektrolyten generell eine Bewertungskennzahl von $\text{BW}(T_{\text{min}}) = 10$ zugeordnet.

5.4.7.2 Elektrochemische Stabilität

Die betrachteten, anorganischen Gläser sind weitgehend stabil gegenüber der Reduktion an Lithumanoden und zeigen eine reversible Li-Abscheidung an metallischen Elektroden mit

Wirkungsgraden von bis zu $\eta_{Ah} = 100\%$ ⁵⁸⁴. Daraus wird eine kathodische Stabilität von $\varphi_{Red} = 0\text{ V}$ abgeleitet. Einzig die LATP-Glaskeramik weist eine unzureichende Stabilität gegenüber Reduktion auf ($\varphi_{Red}(\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3) = 1,25\text{ V}$)⁵⁸⁷.

Auch die anodische Zersetzung von LATP weicht, mit einem Wert von $\varphi_{Ox}(\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3) = 3\text{ V}$ ⁵⁸⁷, deutlich von den Oxidationszersetzungspotentialen der übrigen Verbindungen ab. Diese liegen zwischen mehr als $\varphi_{Ox} = 4\text{ V}$ für $0,59\text{Li}_2\text{S} \cdot 0,38\text{SiS}_2 \cdot 0,03\text{Li}_3\text{PO}_4$ ⁵⁸⁸ und $\varphi_{Ox} > 6\text{ V}$ für $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ⁵⁸³ und liegen somit zum Teil deutlich oberhalb der Werte der übrigen Elektrolyte.

Zusätzlich zur Stabilität an inaktiven Metall- oder Li-Elektroden ist die Stabilität gegenüber Hydrolyse und aktiven Elektrodenmaterialien ein wichtiger Faktor für die elektrochemische Stabilität. Während LISICON stabil gegenüber Wasser und Lithium ist⁵⁸⁹, sind thio-LISICON-Verbindungen in der Regel instabil gegenüber Hydrolyse⁵⁸⁰. Außerdem formen Elektrolyte aus der LISICON-Verbindungsklasse mit LiCoO_2 oft Oberflächenschichten mit hohen Widerständen⁵⁸⁴⁻⁵⁸⁵. Dieses Problem wird unter anderem mittels der Oberflächenbeschichtung der Kathode gelöst (z.B.: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiNbO_3 , $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2, \dots$)⁵⁹⁰. Es wird davon ausgegangen, dass Al in den Festelektrolyten nicht korrodiert.

5.4.7.3 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität anorganischer Festelektrolyte ist die höchste unter allen betrachteten Systemen. Sie können als nichtbrennbar eingestuft werden, weisen keinen Siedepunkt auf und haben Dekompositionstemperaturen, die weit oberhalb des relevanten Temperaturbereichs bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Zusätzliche Glasübergänge oder der Schmelzprozess des Festkörpers bilden in der Regel die obere Temperaturgrenze. Diese beträgt zwischen $T_g = 350 - 650\text{ }^\circ\text{C}$. Studien zur Starttemperatur oder der Enthalpie der thermischen Reaktion zwischen Elektrodenmaterialien und anorganischen Festelektrolyten sind nicht bekannt. Dementsprechend werden anorganischen Gläsern Werte von $\text{BW}(T_{Onset}) = 10$, $\text{BW}(T_{Sdp}) = 10$ und $\text{BW}(T_F) = 10$ zugeordnet.

5.4.7.4 Bewertung

Abschließend können anorganische, amorphe Elektrolyte entsprechend des Diagramms in Abbildung 157 bewertet werden. Sie weisen Leitfähigkeiten im unteren Bereich von Lithiumelektrolyten auf, überschreiten die Werte von Polymerfestelektrolyten jedoch signifikant. Aufgrund des maximalen Bewertungsfaktors für die Lithiumtransportzahl und die Minimaltemperatur werden LiBs auf Basis von Festelektrolyten mittlere Potentiale bezüglich der Leistungsdichte zugeordnet. Dabei ist jedoch der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Elektrolyt, der zudem bei der Zyklisierung zunimmt, ein nicht abzuschätzender Faktor (siehe Kapitel 5.4.7.1). Die Sicherheitsparameter sind aufgrund der Nichtbrennbarkeit und dem ausbleibenden Sieden gegenüber Flüssig- und Gelelektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel optimiert. Die Onsettemperatur wird mit einem Bewertungsfaktor von $\text{BW}(T_{Onset}) = 10$ abgeschätzt. Die Kriterien zur Bewertung der Lebensdauer sprechen für hohe elektrochemische Stabilitäten, während die Stabilität gegenüber Hydrolyse unter anderem für das $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ -Glas, das die höchsten Leitfähigkeiten der Substanzklasse aufweist, nicht gewährleistet ist.

5.4.8 Anorganische, kristalline Festelektrolyte

Für anorganische, kristalline Festelektrolyte muss neben den Elektrolyteigenschaften auch eine gewisse Li-Stöchiometriebreite berücksichtigt werden. So kann Li beispielsweise in das Lithiumlanthantitanoxid $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ reversibel interkalieren⁵⁹¹. Aufgrund der geringen elektronischen Leitfähigkeit der Materialien ($\sigma_{e-, 20^\circ\text{C}} \approx 10^{-9}\text{ S/cm}$)⁵⁸² bei Raumtemperatur und der geringen spezifischen Kapazität wird es jedoch nicht als Elektrodenmaterial in Betracht

gezogen⁵⁸⁰. Dementsprechend wird eine mögliche Interkalation von Li sowie der Beitrag der elektronischen Leitfähigkeit im Folgenden vernachlässigt. Auf Grundlage einer Literaturanalyse werden die Kenndaten folgender, kristalliner Festelektrolyte zur Bewertung herangezogen (siehe Tabelle 70):

- Li_3N (Lithiumnitrid)
- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Lithiumlanthanzirkonoxid)
- $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Lithiumlanthantitanoxid)
- $\text{Li}_{0,36}\text{La}_{0,56}\text{Ti}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}_3$ (Lithiumlanthantitanaluminiumoxid, LLTO)
- $0,8 \text{ Li}_{0,36}\text{La}_{0,56}\text{Ti}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (LLTO + thio-LISICON)
- $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (thio-LISICON)
- $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (thio-LISICON)

Der im Kapitel 5.4.7 beschriebene thio-LISICON-Verbindungstyp kann sowohl amorph als auch kristallin vorliegen. Die beiden Verbindungen $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ⁵⁹² und $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ⁵⁷⁹ werden aus den amorphen Glasschmelzen dargestellt und bilden Kristallgitter aus.

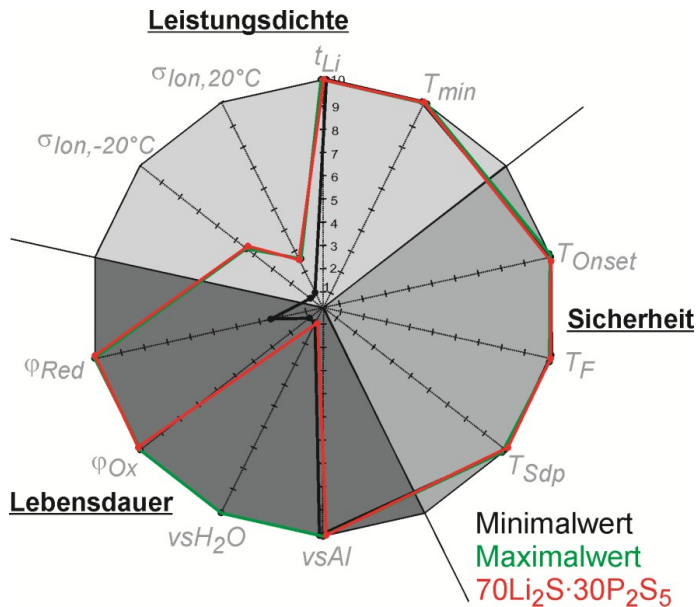


Abbildung 157: Bewertung von anorganischen, amorphen Festelektrolyten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (rote Linie).

5.4.8.1 Leitfähigkeit

Die Gesamtleitfähigkeit stellt wie für amorphe Festelektrolyte gleichzeitig den Wert für die Lithiumionenleitfähigkeit dar (siehe Kapitel 5.4.7.1). Sie nimmt für die betrachteten, anorganischen Kristallverbindungen Werte zwischen $\sigma_{\text{ion}, 20^\circ\text{C}} = 0,2 - 10 \text{ mS/cm}$ bei Raumtemperatur an. Im Vergleich zu den Glaselektrolyten ist die Leitfähigkeit somit zum Teil deutlich erhöht. Sie nimmt in folgender Reihenfolge ab: thio-LISICON-Verbindungen > Li_3N > LLTO > $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ > $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \approx \text{LLTO} + \text{thio-LISICON}$. Den mit Abstand höchsten Wert weist $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ auf. Dieselbe Reihenfolge erhält man für die Leitfähigkeit bei -20°C , deren Wert zwischen $\sigma_{\text{ion}, -20^\circ\text{C}} = 0,01 - 2 \text{ mS/cm}$ beträgt. Sie ist somit im Vergleich zu den Glaselektrolyten ebenfalls erhöht, was durch die vergleichbaren Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeit von anorganischen Festelektrolyten erklärt werden kann¹³¹. In Verbindung mit den im Vergleich zu den übrigen organischen Elektrolytsystemen deutlich höheren Lithium-

transportzahlen, werden kristallinen Festelektrolyten somit mittlere bis hohe Bewertungsfaktoren für die Leitfähigkeit zugeordnet. Zusätzlich zu den Leitfähigkeiten der Reinformaterialien, müssen wie im Falle von anorganischen Gläsern Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Elektrolyt und die Bildung von Oberflächenschichten auf der Kathode und der Anode beachtet werden (siehe Kapitel 5.4.7)⁵⁹³.

Die Minimaltemperatur ist wie für anorganische Gläser nicht durch Phasenumwandlungen sondern durch die mit sinkenden Temperaturen abnehmende Leitfähigkeit limitiert (siehe Kapitel 5.4.7). So konnte die Leitfähigkeit von $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ bis zu einem Wert von -100 °C charakterisiert werden ($\sigma_{\text{Li}, -100\text{ °C}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mS/cm}$)⁵⁷⁹. Dementsprechend wird der Elektrolytklasse generell eine Bewertungskennzahl von $\text{BW}(T_{\text{min}}) = 10$ zugeordnet.

5.4.8.2 Elektrochemische Stabilität

Die elektrochemische Stabilität anorganischer, kristalliner Festelektrolyte fällt im Mittel geringer aus als die für anorganische Gläser. So weisen Li_3N , $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $\text{Li}_{0,36}\text{La}_{0,56}\text{Ti}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}_3$ kathodische Stabilitäten von $\varphi_{\text{Red}} = 0,44$; $0,6$ und $1,27 \text{ V}$ auf und sind dementsprechend instabil gegenüber metallischem Lithium^{580, 592-593}. Im Gegensatz dazu sind die übrigen betrachteten Systeme stabil gegen Li und weisen Werte von $\varphi_{\text{Red}} = 0 \text{ V}$ auf. Die Stabilität gegenüber Oxidation an Metallelektroden wird zwischen $\varphi_{\text{Ox}} = 3 - 6 \text{ V}$ angegeben. Dabei sind wie für die kathodische Stabilität Li_3N , $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $\text{Li}_{0,36}\text{La}_{0,56}\text{Ti}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}_3$ die Verbindungen mit den geringsten Werten ($\varphi_{\text{Ox}} = 3$; $3,5$ und $3,5 \text{ V}$)^{580, 591, 594}.

Wie für die anorganischen Gläser können auf Elektroden, die für die Lithiuminterkalation aktiv sind, zusätzliche Reaktionen auftreten. So wurde von Kim et al. die Bildung einer schlecht leitfähigen La_2CoO_4 -Oberflächenschicht zwischen LiCoO_2 -Kathoden und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Elektrolyten beobachtet⁵⁹³. Ähnliches wurde für Li_4GeS_4 - Li_3PS_4 gefunden⁵⁸⁴. Im Gegensatz zu den übrigen thio-LISICON-Verbindungen ist das 2011 erstmals von Kamaya et al. dargestellte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ stabil gegenüber LiCoO_2 ⁵⁷⁹.

Die Stabilität gegenüber Hydrolyse ist für einige der betrachteten Verbindungen gewährleistet. Dabei bestehen widersprüchliche Aussagen bezüglich der Stabilität des $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Granats^{129, 595}. Es wird wie für anorganische Gläser davon ausgegangen, dass die Al-Korrosion in den Festelektrolyten nicht berücksichtigt werden muss.

5.4.8.3 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Elektrolytklasse kann wie für anorganische Gläser mit maximalen Bewertungskennzahlen für $\text{BW}(T_{\text{Onset}}) = 10$, $\text{BW}(T_{\text{Sdp}}) = 10$ und $\text{BW}(T_{\text{F}}) = 10$ belegt werden (siehe Kapitel 5.4.7.3).

5.4.8.4 Bewertung

Anorganischen, kristallinen Festelektrolyten können entsprechend der Auftragung in Abbildung 158 mittlere bis hohe Kennzahlen für die Bewertung der Leistungsdichte zugeordnet werden. Dabei stechen vor allem die Werte der $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -thio-LISICON-Verbindung (Abbildung 158, rote Linie) und von Li_3N heraus. Ersteres weist zudem hohe kathodische und anodische Stabilitäten auf, was nicht für alle Vertreter der Verbindungskategorie gewährleistet ist. So müssen Li_3N , $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $\text{Li}_{0,36}\text{La}_{0,56}\text{Ti}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}_3$ aufgrund der geringen elektrochemischen Stabilität, die zu einer geringen Lebensdauer von resultierenden LiBs führt, ausgeschlossen werden. Die Stabilität gegenüber Hydrolyse ist teilweise nicht gewährleistet. Der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Elektrolyt, der zudem bei der Zyklisierung zunimmt, ist ein nicht kalkulierbarer Faktor. Die Sicherheitsparameter sind wie für alle Festelektrolyte gegenüber Flüssig- und Gelelektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel optimiert, da sie nichtbrennbar sind und bei den

Anwendungstemperaturen von LiBs keine Phasenwechsel auftreten. Die Onsettemperatur wird mit einem Bewertungsfaktor von $BW(T_{Onset}) = 10$ abgeschätzt.

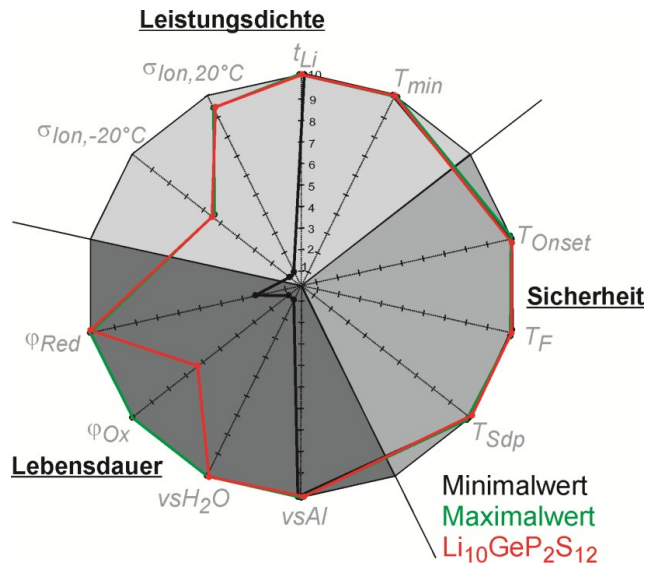


Abbildung 158: Bewertung von anorganischen, kristallinen Festelektrolyten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (rote Linie).

5.4.9 Diskussion

Elektrolyte für Lithiumbatterien können in verschiedene Stoffgruppen unterteilt werden. Dabei hängen die Eigenschaften von konventionellen organischen Lösungsmitteln, ionischen Flüssigkeiten (ILs), Polymerfestelektrolyten, Polymergelen auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln oder auf Basis von ionischen Flüssigkeiten zusätzlich von der Art des zugesetzten Lithiumleitsalzes ab. Kristalline und anorganische Festelektrolyte beinhalten im Gegensatz dazu kein Leitsalz.

Der Elektrolyt hat hauptsächlich Einfluss auf die Sicherheit, die Leistungsdichte und die Lebensdauer der Batterien. Die Grundlage der Sicherheitsbewertung bilden die Kennwerte der Starttemperatur der thermischen Reaktion mit geladenen Graphitanoden (T_{Onset}), des Flammpunktes (T_F) und der Siedetemperatur (T_{Sdp}). Für die Leistungsdichte sind die ionischen Gesamtleitfähigkeiten bei 20 °C ($\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}$) und -20 °C ($\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}$), die Lithiumtransportzahl (t_{Li}) sowie die minimale Einsatztemperatur (T_{min}) ausschlaggebend. Die Lebensdauer wird mit Hilfe des kathodischen (φ_{Ox}) und anodischen Stabilitätsfensters (φ_{Red}) des Elektrolyten sowie der Hydrolysestabilität (*vs*H₂O) und den Korrosionseigenschaften gegenüber Al (*vs*Al) bewertet.

Die thermische Zersetzung von LiPF₆ und LiBF₄ induziert bereits ab 80 und 60 °C die Degradation der Anodenoberflächenschicht (SEI). Entsprechend des entwickelten Schemas in Abbildung 89 stellt dies einen möglichen Ausgangspunkt eines Thermal Runaway für die mobilen Anwendungen dar (siehe auch Tabelle 25). Die Salze werden daher für EVs und HEVs ausgeschlossen. Zudem werden Polymerfestelektrolyte aufgrund der geringen Leitfähigkeitswerte für die betrachteten Anwendungen ausgeschlossen und in der Bewertung nicht berücksichtigt.

Durch eine Literaturanalyse ausgewählter Verbindungen können Wertebereiche für die identifizierten Kennwerte innerhalb jeder Stoffgruppe abgeschätzt werden. Es konnten dabei aussichtsreichste Vertreter (Best Performer) in jeder Stoffgruppe identifiziert werden. Diese weisen, gemittelt über alle betrachteten Kennwerte, maximale Bewertungsfaktoren in der jeweiligen Stoffgruppe auf.

Unter konventionellen organischen Lösungsmitteln weist eine Mischung aus Ethylencarbonat EC/ Diethylcarbonat DEC/ Tetrahydrofuran THF und Ethylmethylcarbonat EMC mit Lithiumbis(floursulfonyl)imid LiFSI maximale Bewertungsfaktoren auf. Das fluoriierte, sulfonylbasierte Anion LiFSI verfügt über vergleichbare Gesamtionenleitfähigkeiten zum derzeit eingesetzten LiPF₆ und weist zudem höhere Li-Transportzahlen als das Phosphat auf. Entsprechend ergibt sich eine relativ zu anderen Elektrolytsystemen hohe Leistungsdichtebewertung. Der Einsatz von ternären Lösungsmittelgemischen führt dazu, dass die untere Grenztemperatur im Vergleich zu konventionellen, binären Gemischen signifikant sinkt und dass die Ionenleitfähigkeit bei geringen Temperaturen maximal ist.

Elektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten haben optimale Bewertungsfaktoren, wenn *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbis(floursulfonyl)imid [BuMePy][FSI] als ionische Flüssigkeit zusammen mit Lithiumbis(floursulfonyl)imid LiFSI als Lithiumsalz eingesetzt wird. Das System verfügt über eine vergleichsweise hohe elektrochemische Stabilität gegenüber Oxidation und Reduktion, ist stabil gegenüber Hydrolyse und korrodiert den Al-Stromkollektor nicht, sodass eine relativ zu anderen Elektrolytsystemen hohe Lebensdauerbewertung resultiert. Da das Lösungsmittel zudem nicht flüchtig ist und hohe Flammpunkte aufweist, wird eine im Vergleich zu anderen Flüssigelektrolyten hohe Sicherheitsbewertung abgeleitet.

Polymergele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel zeigen im Vergleich zu Polymerfestelektrolyten deutlich erhöhte Lithiumionenleitfähigkeiten auf. Das System aus einem Polyvinylidenfluorid (PVdF), Hexafluoropropylen (HFP) Copolymer mit Propylen-carbonat (PC) und Ethylencarbonat (EC) als Lösungsmittel und Lithiumperchlorat LiClO₄ ist

dabei der Vertreter mit maximalen Kennwerten für die Ionenleitfähigkeit bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Lebensdauer- und Sicherheitsbewertungsfaktoren. Im Vergleich zu anderen Elektrolytsystemen werden der Stoffgruppe mittlere Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte und Sicherheit beziehungsweise hohe Faktoren für die Lebensdauer zugeordnet.

Während die Sicherheitsbewertung des Best Performer der Gele auf Basis ionischer Flüssigkeiten gegenüber konventionellen organischen Lösungsmittelgelen optimiert ist, sind die Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte und Lebensdauer reduziert. Das Gel auf Basis eines Copolymers aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyacrylnitril (PAN) mit *N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid [MePrPy][TFSI] und Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid LiTFSI hat einen hohen Flammpunkt und einen vernachlässigbaren Dampfdruck.

Die Verbindung $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ hat die höchsten Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte und Sicherheit von anorganischen, amorphen Festelektrolyten. Einzig die Stabilität gegenüber Hydrolyse ist im Gegensatz zu anderen Gläsern nicht gegeben, sodass Einflüsse auf die Lebensdauer auftreten. Der Best Performer weist im Vergleich zu den anderen Stoffgruppen eine maximale Sicherheits- und eine hohe Lebensdauerbewertung auf. Aufgrund der hohen Lithiumtransportzahl kann zudem in erster Näherung eine vergleichsweise hohe Leistungsdichte resultierender LiBs abgeleitet werden.

Der kristalline thio-LISICON Festelektrolyt $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ weist im Vergleich zu den anderen Stoffgruppen maximale Sicherheits- und Leistungsdichtebewertungsfaktoren auf. Die Lebensdauerbewertung ist einzig durch eine mangelnde Stabilität gegenüber Oxidation eingeschränkt.

5.4.9.1 Quantitative Bewertung

Abbildung 159 veranschaulicht die Bewertungsfaktoren der Best Performer. Für die Leitfähigkeit werden in Temperaturbereichen von -20 und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ähnliche Reihenfolgen der bewerteten Elektrolyte erhalten. Die Kennwerte für die minimale Einsatztemperatur T_{\min} zeigen, dass der Zielwert für EVs und HEVs ($T = -35\text{ }^{\circ}\text{C}$, siehe Tabelle 4) von allen Vertretern erfüllt wird, sodass er für die nähere Analyse der Leistungsdichte vernachlässigt werden kann. Kristalline anorganische Festelektrolyte weisen vor konventionellen organischen Lösungsmitteln die höchsten Lithiumleitfähigkeiten der betrachteten Systeme auf. Elektrolyte auf Basis von ionischen Flüssigkeiten verfügen über die geringsten Werte. Gelen auf Basis ionischer Flüssigkeiten werden aufgrund ihrer erhöhten Transportzahl höhere Leistungsdichten zugeordnet. Die hohen Bewertungsfaktoren für die Festelektrolyte stehen im Einklang mit den erreichbaren Peakleistungsdichten in Tabelle 35 von festkörperbasierten LiBs, die vergleichbar mit denen von Batterien auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel sind. Die Werte wurden jedoch für Festkörperdünnschichtzellen mit Kapazitäten von weniger als 1 mAh generiert^{581, 596} und konnten bislang nicht auf größer dimensionierte Zellen übertragen werden. Dies spricht dafür, dass Kontaktwiderstände und der Transport in den Elektroden-schichten in größeren Zellen die Leistungsdichte von Festelektrolyten beschränken.

Elektrolyte mit Lithiumsalzen auf Basis sulfonylbasierter Anionen (Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Tetrahydrofuran/ Ethylmethylcarbonat/ LiFSI und Polyacrylnitril- Polymethylmethacrylat-Gel, [BuMePy][TFSI]/LiTFSI) korrodieren im Gegensatz zu den übrigen Elektrolyten den Al-Stromkollektor (vsAl). Die Degradation durch Hydrolyse (vs H_2O) des Elektrolyten oder des Leitsalzes muss für den amorphen Festelektrolyten und das organische Lösungsmittel mit LiFSI-Salz beachtet werden. Ionische Flüssigkeiten weisen vor amorphen Festelektrolyten die höchste anodische Stabilität gegenüber Oxidation an der Kathode auf. Der kristalline Festelektrolyt zeigt den geringsten Wert für φ_{ox} auf. Das Gel auf Basis einer ionischen Flüssigkeit hat ein geringeres anodisches Zersetzungspotential als die

reine ionische Flüssigkeit, da davon auszugehen ist, dass eine zusätzliche Oxidation des Polymers auftritt. Auf Basis dieser Ergebnisse wird ionischen Flüssigkeiten vor amorphen Festelektrolyten das höchste Potential zugeschrieben, eine hohe Lebensdauer und optimierte Sicherheitseigenschaften mit Hochvoltkathoden wie z.B. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (siehe Kapitel 5.1.9) zu erreichen. Die Stabilität gegenüber der Reduktion an Lithiumanoden (φ_{Red}) ist lediglich für das organische Lösungsmittel (Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Tetrahydrofuran/ Ethylmethylcarbonat/ LiFSI) nicht gegeben. Auf Grundlage der Kennwerte für die Lebensdauerbewertung kann abgeleitet werden, dass organische Lösungsmittel die höchste Degradation aufweisen. Die Bildung von organischen Lösungsmittelgelen führt zu einer Optimierung der Bewertung. Ionischen Flüssigkeiten wird vor den anorganischen Festelektrolyten die höchste Lebensdauer zugewiesen. Diese wird allerdings zusätzlich durch den während der Zyklierung auftretenden Volumeneffekt beeinflusst. Hierdurch entstehen Kontaktwiderstände, die für die Degradation beachtet werden müssen. Dies führt zu einer beschränkten Lebensdauer von Festkörperbatterien, die sich insbesondere in großskalierten Zellen auswirkt.

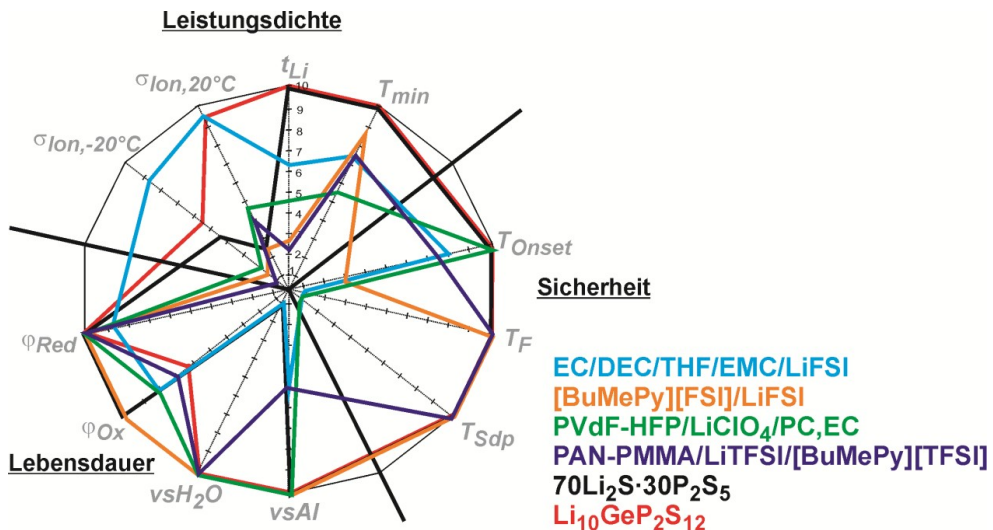


Abbildung 159: Quantitative Bewertung für ausgewählte Elektrolyte aus den verschiedenen Substanzklassen: konventionelles organisches Lösungsmittel (blaue Linie); ionische Flüssigkeit (orange Linie); Polymergel auf Basis eines konventionellen organischen Lösungsmittels (grüne Linie); Polymergel auf Basis einer ionischen Flüssigkeit (violette Linie); anorganischer amorpher Festelektrolyt (schwarze Linie); anorganischer kristalliner Festelektrolyt (rote Linie).

Die anorganischen Festelektrolyte weisen die höchsten Bewertungsfaktoren für die Sicherheit auf. Sie haben eine hohe Starttemperatur der thermischen Reaktion mit geladenen Graphitanoden (T_{Onset}), sind zudem nichtflüchtig und nichtbrennbar. Der Wert für T_{Onset} von ionischen Flüssigkeiten scheint geringer zu sein als der von organischen Lösungsmittellelektrolyten, wobei die Literatur limitiert ist. Die ionische Flüssigkeit weist im Gegensatz dazu eine geringere Reaktionsenthalpie auf als organische Lösungsmittellelektrolyte mit geladenen Anoden. Die Elektrolyte auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel (Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Tetrahydrofuran/ Ethylmethylcarbonat/ LiFSI und Polyvinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Gel, Propylencarbonat/ Ethylencarbonat/ LiClO_4) enthalten im Gegensatz zu den übrigen Elektrolyten eine flüchtige Lösungsmittelkomponente. Dies führt zu geringeren Bewertungsfaktoren des Flammpunktes (T_F) sowie des Siedepunktes (T_{Sdp}) und in Folge dessen zu möglichen Sicherheitsproblemen. Für die Analyse der Sicherheit wird abgeleitet, dass organische Lösungsmittel die größten

Sicherheitsprobleme aufweisen, während für Festkörperelektrolyte die vorteilhaftesten Bewertungsfaktoren festzustellen sind.

Tabelle 35: Aufstellung von Peakleistungsdichten von LiBs mit unterschiedlichen Elektrolytsystemen

LiB-Bezeichnung	Elektrolyt	P_{m-Peak} [W/kg]
LiTec - HPI6 ⁵⁹⁷	organisches Lösungsmittel	2.800
Kokam - 720 mAh ⁴¹⁷ , Thunderpower GForce70C	Polymergel-organisches Lösungsmittel	1.500- 14.000
FrontEdge Technology, NanoEnergy 0,1 mAh ⁵⁸¹	Festelektrolyt (LiPON)	1.500 W/l
Excellatron Thin film battery 10 mAh ⁵⁹⁶	Festelektrolyt (LiPON)	2.500

5.4.9.2 Qualitative Bewertung

Auf Basis der Einteilung der aussichtsreichsten Vertreter der jeweiligen Elektrolytklassen erfolgt ihre qualitative Bewertung. Diese ist in Abbildung 160 dargestellt. Die verschiedenen Systeme können demzufolge bezüglich der Leistungsdichte, der Sicherheit und der Lebensdauer für auf ihnen basierende Lithiumbatterien eingeordnet werden. Zusätzlich kann mit Hilfe der im Kapitel 3 hergeleiteten Priorisierungsfaktoren für die Anwendung elektrochemischer Speicher in EVs, HEVs und stationären Applikationen eine Einschätzung abgegeben werden, welcher Elektrolyt für welche Applikation am besten geeignet ist.

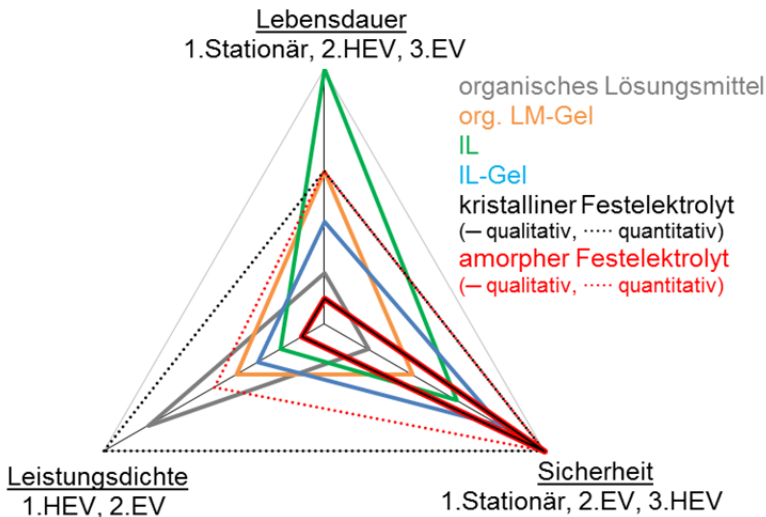


Abbildung 160: Qualitative Bewertung der verschiedenen Elektrolytklassen.

Demnach wird ionischen Flüssigkeiten (grüne Linie) vor organischen Lösungsmittelgelen (orange Linie) das höchste Potential zugeordnet, um lebensdaueroptimierte Lithiumbatterien für stationäre Anwendungen und HEVs auszurüsten. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in HEV-Batterien ist allerdings vor dem Hintergrund der geringen Leistungsdichte uninteressant. Organische Lösungsmittel sind in dieser Hinsicht am besten geeignet, um in HEVs und EVs eingesetzt zu werden. Die besten Sicherheitseigenschaften weisen Festelektrolyte auf. Im Unterschied zu der quantitativen Bewertung von kristallinen

(gestrichelte schwarze Linie) und amorphen anorganischen Festelektrolyten (gestrichelte rote Linie) zeigt die qualitative Analyse (rote und schwarze Linien) Schwächen dieser Systeme für die Leistungsdichte und die Lebensdauer auf. Dies basiert darauf, dass der während der Zyklisierung auftretende Volumeneffekt der Aktivelektrodenmaterialien zu erhöhten Kontaktwiderständen zwischen Elektrode und Elektrolyt führt. Gele auf Basis von ionischen Flüssigkeiten oder organischen Lösungsmitteln weisen mittlere Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte, die Lebensdauer und die Sicherheit auf. Dies ist ausreichend für die Applikation in EVs.

5.5 Stromkollektoren

Die metallischen Stromkollektoren in Lithiumbatterien dienen in den Halbzellen zum einen der Zu- beziehungsweise Abführung von Elektronen. Sie nehmen als Passivkomponenten an der eigentlichen, elektrochemischen Reaktion nicht teil. Wie in Abbildung 161-links gezeigt, sorgen sie für die elektrische Kontaktierung der Aktivelektrodenmaterialien und verbinden die in der Batterie befindlichen, gleichpoligen Halbzellen parallel beziehungsweise in Serie miteinander. Die so zusammengeführten Pole werden mit Stromabgriffen zur externen Kontaktierung verbunden. Zum anderen sorgen sie für die mechanische Fixierung der Elektrodenmaterialien. Diese sind in der Regel nicht selbsttragend. Darüber hinaus haben sie aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit eine große Bedeutung für die Wärmeableitung. In kommerziellen LiBs werden derzeit dünne Folien aus Kupfer und Aluminium als Stromkollektoren eingesetzt. Wie in Abbildung 161-rechts beispielhaft anhand von mikroskopischen Aufnahmen der Anode einer kommerziellen LiB wiedergegeben, kommen in graphitbasierten Anoden 11 bis 30 μm dicke Folien aus Kupfer zum Einsatz. Mit den zurzeit verwendeten Kathodenmaterialien, die ein Potential von 3 bis 4,5 V aufweisen, werden Aluminiumfolien mit Stärken zwischen 10 und 50 μm als Stromkollektor verbaut⁵⁹⁸.

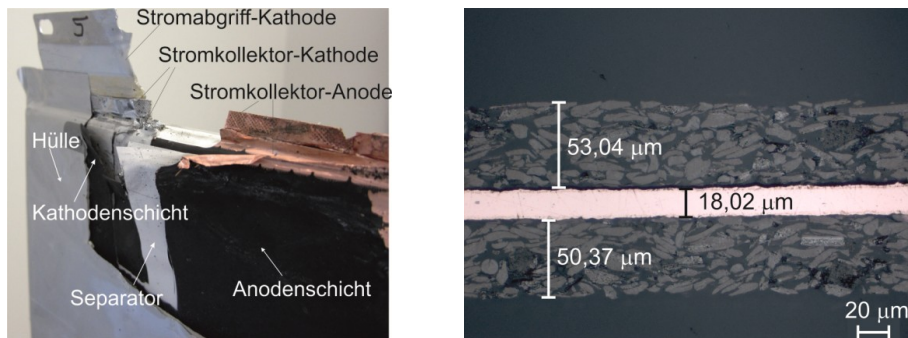


Abbildung 161: Links: Veranschaulichung der Verwendung von Stromkollektoren in einer LiB mit Pouchbagbauform. Rechts: Mikroskopische Aufnahmen der Anodenschicht einer kommerziellen LiB.

5.5.1.1 Hochenergie und Hochleistungszellen

Vergleicht man den in Abbildung 162 skizzierten Aufbau von Hochenergie- (HE, Abbildung 162-oben) mit Hochleistungs-LiBs (HP, Abbildung 162-unten), so wird deutlich, dass das Massen- und Volumenverhältnis von Stromkollektor- zu Elektrodenmaterial für HP-Zellen wesentlich größer ausfällt als jenes von HE-Zellen.

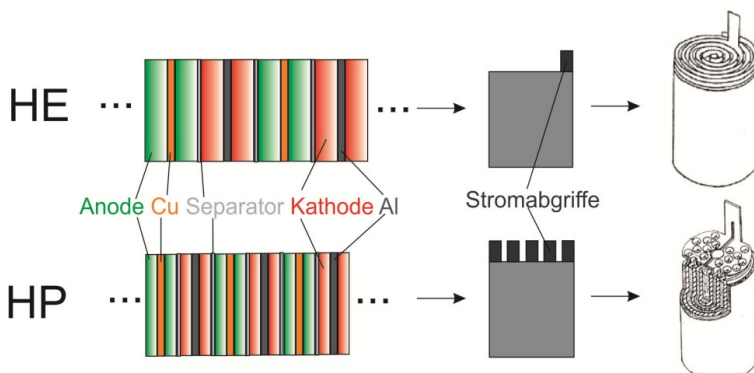


Abbildung 162: Schematischer Aufbau von Hochenergie- (HE, oben) und Hochleistungszellen (HP, unten).

Dies beruht auf der Tatsache, dass für HP-Zellen dünnere Elektrodenschichten eingesetzt werden. Daraus resultiert eine auf die Batterie bezogene höhere Fläche zwischen Stromkollektor und Elektrode und damit kürzeren Transportwegen für die elektrochemisch aktiven Spezies in den Aktivmaterialien. Die volumetrische und gravimetrische Leistungsdichte der Batterie wird so erhöht, während die jeweilige Energiedichte aufgrund eines höheren Passivmaterialanteils verringert wird. Ein weiterer im rechten Teil von Abbildung 162 veranschaulichter Unterschied zwischen HE- und HP-Zellen ist die erhöhte Anzahl von Stromabgriffen für HP-Zellen. Dies führt zu einer geringeren Verlustleistung im Stromkollektor selbst und folglich einer optimierten Hochstrombelastbarkeit der Zellen. In Tabelle 36 sind die Stromkollektorschichtdicken für Anode (d_{Cu}) und Kathode (d_{Al}) sowie die jeweiligen Verhältnisse zu den Elektrodenschichtdicken in der Anode (d_A/d_{Cu}) und in der Kathode (d_K/d_{Al}) für LiBs mit verschiedenen Verhältnissen von Leistung zu Energie (Power to Energy Ratio, PER) aufgezeigt. Bei Vergleich der Verhältnisse in der Anode d_A/d_{Cu} beziehungsweise in der Kathode d_K/d_{Al} von Eintrag 1 mit Eintrag 2 wird das beschriebene Aufbauschema belegt. Die Hochenergiezelle der Firma LiTec (LiTec-40Ah-HE, Eintrag 1) hat mit einem Anodendickenverhältnis d_A/d_{Cu} von 6,4 dickere Anodenelektrodenschichten als die Zelle der Firma Kokam mit einem höheren PER (Kokam-1250mAh, Eintrag 2) mit einem Verhältnis von 2,9. Für die Kathodenschichten ergeben sich mit 2,5 für die LiTec-Zelle gegenüber 1,8 für die Kokam-Zelle entsprechende Zusammenhänge.

5.5.1.2 Stromdichteverteilung im Kollektor

Die orts aufgelösten Stromdichten und Potentiale, die in einer LiB während des Betriebes bei unterschiedlichen Ladungs- und Entladungsraten auftreten, werden in der Regel durch Simulation mittels der Finite Element Methode erhalten⁵⁹⁹⁻⁶⁰⁰. In Abbildung 163 ist das ideale, simulierte Stromdichteprofil an den Elektroden einer Li-Polymerzelle beispielhaft für eine Entladerate von 1 C nach einer halben Stunde gezeigt¹⁹⁵. Die höchste Stromdichte in einer Zellschicht liegt danach am Abgriff des Stromkollektors an. Sie nimmt zum Ende der Schicht hin leicht ab. In der vorliegenden Simulation unterscheidet sich die Stromdichte an Kollektor und Endseite der Batterie um 0,5 %. Dementsprechend kann annähernd von einer Gleichverteilung der Stromdichte ausgegangen werden.

Die in Tabelle 36 beschriebene LiTec-HE Batterie (Eintrag 1) ist aus 18 parallel geschalteten Zellschichten aufgebaut. Der ohmsche Widerstand (R_{Ohm}) der einzelnen Stromkollektorschicht kann nach Gl. 22 berechnet werden. Die Transportlänge und -Fläche entspricht den Abmessungen der jeweiligen Schichten. Es ergibt sich ein Wert von 1,7 mΩ für die Anode (σ_{Cu} : 59,5 MS/m, Dicke: 11 μm, Breite: 18 cm, Länge: 21,5 cm) und 1,6 mΩ für die Kathode (σ_{Al} : 37,7 MS/m, Dicke: 22 μm, Breite: 17,6 cm, Länge: 21,1 cm). Die entsprechenden Verlustleistungen (siehe Gl. 51) an den Stromkollektoren bei einer Entladungsrate von 2 C (80 A) würden in Summe 620 mW an der Anode und 570 mW an der Kathode betragen. Geht man von einem Batteriegesamtwirkungsgrad nach Datenblatt von etwa 95 % bei einer Entladungsrate von 2 C bei 20 °C aus, so beträgt die Gesamtverlustleistung im Akkumulator 14,8 W. Der entsprechende Anteil in den Stromkollektorabgriffen macht mit 1 W 6,7 % aus und ist somit nicht zu vernachlässigen gegenüber den übrigen Verlusten in der Zelle.

Tabelle 36: Stromkollektor- und Elektrodendicken in LiB mit unterschiedlichen PER

		PER [W/Wh]	Anode		Kathode		n_{Abgriffe}^a
			d_{Cu} [μm]	d_A/d_{Cu}	d_{Al} [μm]	d_K/d_{Al}	
1	LiTec-40Ah-HE	2	11	6,4	22	2,5	1
2	Kokam-1250mAh	15	18	2,9	22	1,8	1

[a]: Anzahl der Stromabgriffe pro Elektrodenschicht.

Die Stärke der Stromkollektorschicht wird demnach aus einem Kompromiss von Energiedichte durch einen verminderten Passivmaterialanteil und Leistungsdichte durch einen verminderten Innenwiderstand der Zelle bestimmt. Ein weiteres Kriterium stellt die mechanische Integrität der Zelle dar, die eine Mindestdicke des Kollektors zur Folge hat. Die Verwendung von mikrometerdünnen Metallfolien lässt eine Verarbeitung der Zellschichten zu stabilen, zylindrischen oder prismatischen Batterien zu. Für das Stromkollektormaterial ist es demnach weiterhin erforderlich, dass es zu möglichst dünnen Schichten verarbeitet werden kann.

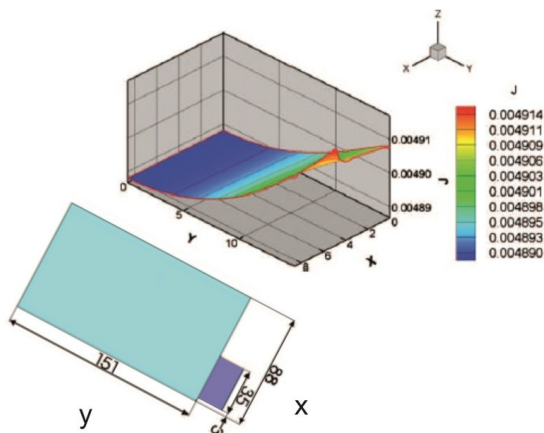


Abbildung 163: Simulierte Stromdichteverteilung an den Elektroden in einer Pouchbagzelle mit einer Entladerate von 1C nach 0,5 h¹⁹⁵.

5.5.2 Kathodenstromkollektor

Die Wahl von Aluminium als Kathodenstromkollektormaterial basiert auf dessen elektrochemischer Stabilität bei den an der Kathode anliegenden Potentialen in Verbindung mit den geringen Materialkosten und der Verfügbarkeit von mikrometerdünnen Folien. In Abbildung 164 ist das Cyclovoltammogramm eines unbehandelten Al-Blechs in einem herkömmlichen Batterieelektrolytsystem aus einem Ethylencarbonat-Dimethylcarbonatgemisch mit einem Mol Lithiumhexafluorophosphat als Lithiumsalz (Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆ : 1/1/1M) gezeigt²⁹⁰. Ausgehend von einem Open Circuit Potential (OCP) von 2,53 V kann dabei ab einem Potential von 0,3 V in der kathodischen Polarisierungskurve die Legierungsbildung mit Li beobachtet werden. Die Legierung weist einen Li-Anteil von bis zu 4,2 m-% auf, hat eine geringere elektrische Leitfähigkeit und eine niedrigere Dichte als reines Al⁶⁰¹. Weiterhin ist die Legierung spröde. Aluminium hat ein Standardpotential von -1,67 V und bildet somit in Wasser beziehungsweise an Luft, wie ausführlich in der Literatur beschrieben, einen Oxidfilm aus Al^{III}-Oxid (Al₂O₃, AlOOH und Al(OH)₃)¹¹⁹. Dieser sorgt für eine Passivierung des Metalls. Dieselbe Stabilisierung des Metalls durch die Passivschicht tritt in Kontakt mit den aprotischen Lösungsmittelsalzgemischen in der LiB auf. Die Legierungsbildung erfolgt somit nach der Reduktion des Oxidfilms⁶⁰². In der folgenden anodischen Polarisierung, ausgehend von 0 V, tritt ab 0,3 V die Reoxidation des legierten Li auf. Die Reaktion ist vollständig reversibel. Allerdings sind die Legierungsbildung und die anschließende Oxidation jeweils mit einer Volumenänderung und somit mit mechanischer Deformierung des Stromkollektors verbunden. Dies führt dazu, dass Al nicht als Anodenstromkollektor eingesetzt werden kann. Außerdem ist fraglich, in welcher Form die Al₂O₃-Schicht nach der Reduktion wieder ausgebildet wird. Es wird angenommen, dass sie in der Reaktion von Al mit Li₂O entsteht²⁹⁰.

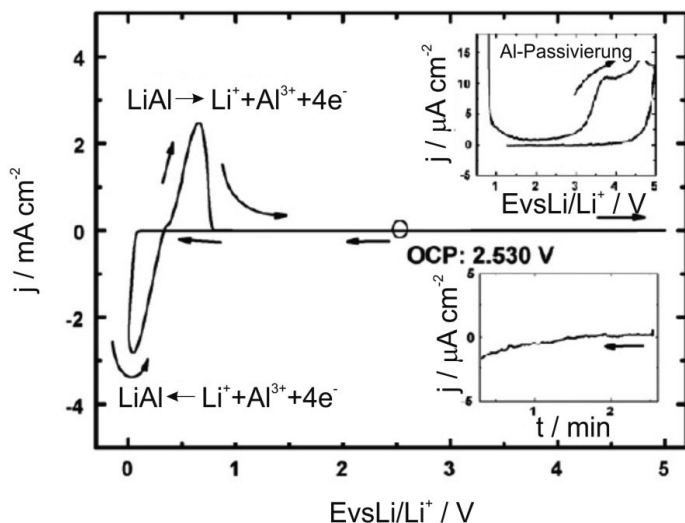
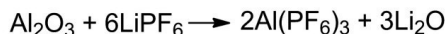
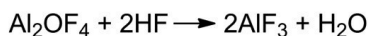
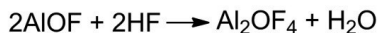
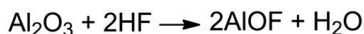


Abbildung 164: Cyclovoltammogramm von Aluminium in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆: 1/1/1M Elektrolyt bei 10 mV/s. Ausschnitt-oben: Vergrößerte Ansicht des Voltammogramms. Ausschnitt-unten: Chronamperogramm bei einer Spannung von 5V⁶⁰³.

Wie weiterhin in Abbildung 164 zu erkennen, ist Al in dem eingesetzten Elektrolytsystem bis zu einem Potential von 5 V stabil. Ab etwa 3 V setzt eine irreversible Reaktion ein, die jedoch nicht auf die Auflösung des Metalls zurückzuführen ist. Dies ist an dem Ausbleiben von erhöhten Stromdichten und der Irreversibilität der Reaktion ersichtlich (Abbildung 164, oben). Untersuchungen der Oberfläche von Al-Folien, die als Kathodenstromkollektoren in Li-Modellzellen mit den üblichen LiPF₆ basierten Elektrolyten eingesetzt wurden, erfolgten unter anderem mittels XPS⁶⁰⁴, Auger Spektrometrie⁶⁰⁵, ToF-SIMS⁶⁰⁶ und elektrochemischer Quarzkristallmikrowaage^{601, 607}. Diese ergaben, dass auf der Oberfläche Al, Al-F, Al-O und Al-O-F vorliegen. Es wird daraus abgeleitet, dass sich eine passivierende Oberflächenschicht ausbildet. Diese verhindert die Auflösung bei den anliegenden Potentialen. Es wird weiterhin angenommen, dass diese abhängig vom angelegten Potential und der LiPF₆ Konzentration im Elektrolyten aus einer inneren Al^{III}-Oxidschicht („Al₂O₃“, ~10 nm) und einer äußeren Al^{III}-Fluoridschicht („AlF₃“, ~2 nm) aufgebaut ist (siehe Abbildung 165)⁶⁰¹. Die AlF₃-Schicht wird dabei durch die Reaktion der Oxidschicht mit freier Flusssäure (HF) gebildet (Rkt. 54)⁶⁰³.



Rkt. 54

Diese entsteht, wie ausführlicher im Kapitel 5.4 beschrieben, bei der Reaktion von LiPF₆ mit Wasser. Wie von Devine et al. für Advanced Technology Development (ATD) 18650HP-Batterien mit NCA-Kathoden gezeigt, ist die Korrosion des Al-Stromkollektors ein entscheidender Faktor für die Alterung von kommerziellen LiBs⁶⁰⁸. Trotz des Einsatzes eines auf LiPF₆ basierten Elektrolyten wurde nach Zyklisierung der Batterie sowohl gelöstes Al im Elektrolyten nachgewiesen als auch Lochfraßkorrosion des Kollektors beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Passivierung durch die Bildung von AlF₃ nicht ausreicht, den Stromkollektor vollständig vor Korrosion zu bewahren.

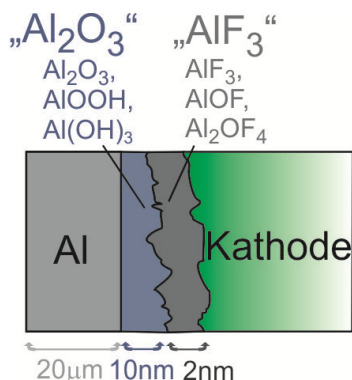
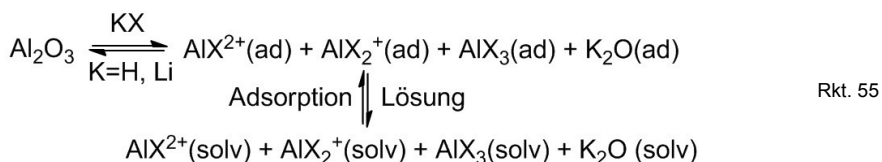


Abbildung 165: Passivierung von Al in LiPF₆ basierten Elektrolyten.

Morita et al. wiesen durch Vergleich der Stabilität von Al-Folie in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat-Elektrolytsystemen mit verschiedenen Li-Salzen: LiPF₆, Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiN(SO₂CF₃)₂, LiTFSI) und Lithiumbis(pentafluorethylsulfonyl)imid (LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiBETI) nach, dass die AlF₃-Schicht für die Passivierung des Metalls bei höheren Potentialen (> 3V) sorgt⁵²³. Bei Einsatz von LiTFSI oder LiBETI basierten Elektrolyten löste sich Al ab einem Potential von 2,7 V durch Lochfraßkorrosion auf. Die Auflösung in LiTFSI-Elektrolyten wird auf die Bildung einer nicht passivierenden, im verwendeten Elektrolyten löslichen Al(N(SO₂CF₃)₂)₃-Schicht zurückgeführt⁶⁰⁷. Im Falle des Einsatzes von LiBETI basierten Elektrolyten war die Korrosion wesentlich schwächer ausgeprägt als beim Einsatz von LiTFSI als Leitsalz. Dies wird mit der zunehmenden Größe des Anions und der damit verbundenen gehinderten Al-Komplexbildung in Verbindung gebracht⁶⁰⁹. In Tabelle 37 sind die Korrosionseigenschaften von Al in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat: 1/1 Mischungen mit verschiedenen Li-Elektrolytsalzen aufgetragen. Werden LiPF₆, Lithiumtetrafluorborat (LiBF₄), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF₆) oder Lithiumperchlorat (LiClO₄) als Leitsalz verwendet, tritt keine Korrosion von Al auf. Im Falle der fluoridhaltigen Elektrolyte wird dies auf die Bildung von passivierenden AlF₃-Schichten mit freiem HF erklärt. Diese sind bis zu einem Potential von bis zu 5 V gegenüber Li stabil⁶¹⁰. LiClO₄ bildet keine solche Passivierungsschicht und ist lediglich bis zu 4 V stabil. Aus diesem Grund wird der Einsatz von Mischungen aus LiClO₄ und fluoridhaltigem LiPF₆ als Leitsalz diskutiert⁵³³. Für Elektrolyte mit Lithiumtris(trifluormethylsulfonyl)methanid (LiC(SO₂CF₃)₃, LiTFSM) und Lithiumtriflat (LiOSO₂CF₃, LiOTf) als Leitsalz tritt ebenfalls Korrosion auf, was wie beim LiTFSI mit der Bildung von löslichen Al^{III}-Komplexen erklärt werden kann⁶⁰⁷.

Generell kann der an der Oberfläche ablaufende Prozess durch das in Rkt. 55 dargestellte Gleichgewicht von adsorbierten und gelösten AlX_n⁽³⁻ⁿ⁾⁺-Komplexen erklärt werden. Liegt das Gleichgewicht auf der Seite der gelösten Spezies, ist die Schicht nicht passivierend und die Korrosion setzt verstärkt ein.



Dementsprechend existieren verschiedene Möglichkeiten, die Korrosion in Elektrolyten mit diesen Li-Salzen einzudämmen beziehungsweise vollständig zu verhindern:

- Die Zugabe von HF-äquivalenten (LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6) als Additiv führt zur Ausbildung einer AlF_3 -Passivschicht⁵²³.
- Der Einsatz von weniger polaren Lösungsmitteln, wie etwa γ -Butyrolacton, schränkt die Löslichkeit der Al^{III} -Komplexe und somit die Korrosion ein⁵²⁸.
- Dasselbe gilt für viele Polymergelelektrolyte, so wie zum Beispiel für das in Tabelle 37 aufgelistete PEG-dm Kompositopolymergel mit A200 Silikapartikeln mit LiTFSI ⁵⁷³.
- Ionische Flüssigkeiten können selbst Passivschichten mit Al ausbilden, welche die Korrosion verhindern. Deren Verwendung als Lösungsmittel ist somit vielversprechend⁶¹¹⁻⁶¹².
- Reine Festelektrolyte sind im Idealfall reine Li^+ -Leiter und korrodieren Al somit nicht.
- Wie im Falle des Einsatzes von LiBETI führen schwächer koordinierende, sterisch anspruchsvollere Anionen im Li-Salz zu einer verminderten Bildung von löslichen Al^{III} -Komplexen und schränken die Korrosion somit ein²⁶⁵.

Tabelle 37: Korrosionsbeständigkeit von Al in Elektrolyten mit verschiedenen Lithiumsalzen

Li-Salz ^a	Korrosion ^b
LiPF_6	+ (5V)
LiBF_4	+ (5V)
LiAsF_6	+ (5V)
LiClO_4	+ (4V)
LiTFSI	—
$\text{LiTFSI} + \text{LiPF}_6$	+
$\text{LiTFSI} + \text{PEG-dm/SiO}_2^{\text{c}}$	+
LiBETI	—
LiOTf	—
LiTFSM	—
LiFSI	+
LiBOB	+

[a]: Li-Salz gelöst in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat: 1/1. [b]: Wenn Al bei Potential über 3 V korrodiert, dann —; tritt keine Korrosion auf, dann +. [c]: Polymergel mit 10 m-% A200 Silika.

Die ausbleibende Korrosion im Falle des Einsatzes von Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB)⁶¹³ und Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI)¹⁶⁰ ist auf die Bildung von nicht löslichen Passivschichten zurückzuführen. In beiden Fällen ist aber die genaue Komposition unbekannt.

Ein weiterer interessanter Aspekt an LiBOB basierten Elektrolyten ist das Ausbleiben der Li-Al-Legierungsbildung. Es wird lediglich eine sogenannte Unterpotentialabscheidung (engl.: Under Potential Deposition, UPD) beobachtet²⁹⁰. Diese ist ein Oberflächenprozess, bei dem ein bis zwei Monolagen von Li auf der Al_2O_3 -Oberfläche abgeschieden werden. Sie benötigt eine wesentlich geringere Ladungsmenge als die Legierungsbildung und kann somit über die geringer ausfallenden Stromdichten von dieser unterschieden werden. Sie ist ebenfalls vollständig reversibel^{175(pp1313-1315)}.

5.5.3 Anodenstromkollektor

Als anodenseitiges Stromkollektormaterial in kommerziellen LiBs werden derzeit Kupferfolien eingesetzt. Kupfer ist gut elektrisch und thermisch leitfähig und verfügbar in mikrometerdünnen Folien. Außerdem wird unter den Bedingungen in der Batterie keine Li/Cu-Legierung, wie im Falle von Al, gebildet⁶¹⁴. Allerdings ist der Preis mit etwa 5,3 €/kg etwa 5mal höher als der von Al-Folien (siehe auch Tabelle 38). Ein weiteres, wichtiges Kriterium ist die Stabilität von Cu bei den an der Anode anliegenden Potentialen von etwa 0,05 V für Graphit. In frischen LiPF₆ basierten Elektrolyten tritt dabei keine Korrosion auf. Dies wird auf Passivierung durch eine Cu^{III}-Oxidoberflächenschicht zurückgeführt⁶¹⁵. Folgende Faktoren führen in kommerziellen Batterien zur Alterung der Cu-Stromkollektoren:

- Mechanische Belastung durch Volumeneffekte während der Zyklierung der Anode führen zu Mikrorissen im Kollektor⁶⁰⁵.
- Bei zunehmender Verunreinigung der LiPF₆ Elektrolyte durch Wasser und andere protische Fremdspezies führt die Bildung von HF zur Korrosion von Cu⁶¹⁵⁻⁶¹⁶. Es werden dabei lösliche Cu^I-Verbindungen gebildet^{223, 617}.
- Kupfer wird bei anodenseitigen Potentialen von mehr als 2,2 V gegenüber Li aufgelöst²⁹⁰. Dies führt bei einer Tiefentladung beziehungsweise einer kurzen Umpolung der Batterie zu starken Sicherheitsproblemen beim anschließenden Laden. Dies beruht auf der Tatsache, dass das gelöste Cu in Form von Dendriten wieder auf der Anode abgeschieden wird und so die Zelle kurzschließen kann⁶¹⁸.

In Abbildung 166 sind links das Cyclovoltammogramm und rechts das Chronamperogramm einer Cu-Folie in einem Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆: 1/1/1M Elektrolyten bei 40 °C abgebildet⁶⁰³. Ausgehend von einem OCP von 3,3 V wird bei der kathodischen Polarisation (10 mV/s) eine irreversible elektrochemische Umsetzung in einem Potentialbereich von 3,1 bis 2,5 V beobachtet. Es wird postuliert, dass diese der Reduktion des CuO-Oberflächenfilms unter Bildung von Cu, der elektrolytischen Salzformation von Li₂O, der Reduktion des Lösungsmittels und der Bildung eines festen Oberflächenfilms auf der Cu-Oberfläche zuzuschreiben ist⁶¹⁵. Bei weiterer Absenkung des Potentials setzt ab etwa 0,6 V die Unterpotentialabscheidung UPD von Li auf Cu ein (Abbildung 166-links, Ausschnitt). Die reversible Rückreaktion erfolgt bei 0,7 V in der anodischen Polarisation. Ab ca. 3,3 V setzt eine starke Zunahme der Stromdichte ein, was mit der angesprochenen Auflösung von Cu^I im Elektrolyten zusammenhängt. Dies wird auch in Abbildung 166-rechts deutlich, in der bei 3 V ein konstanter Stromfluss beobachtet wird. Mit der Auflösung gehen Sicherheitsprobleme einher, die in einem Batteriemanagementsystem berücksichtigt werden müssen. Auf diesen Aspekt wird ausführlicher im Kapitel 4.4 eingegangen.

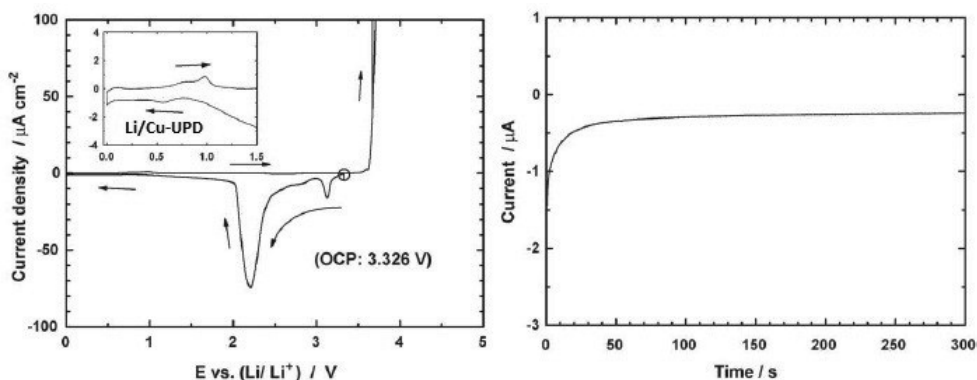


Abbildung 166: Links: Cyclovoltammogramm von Cu in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF₆: 1/1/1M, bei 10mV/s und 40°C. Ausschnitt: Vergrößerte Ansicht. Rechts: Chronamperogramm bei 3V und 40°C⁶⁰³.

5.5.3.1 Alternative Materialien

Aus den bisherigen Betrachtungen lassen sich folgende Anforderungen für Stromkollektormaterialien in LiBs herleiten:

- hohe elektronische Leitfähigkeit (σ_e in S/m),
- hohe thermische Leitfähigkeit (λ in W/mK),
- ausreichende Stabilität gegenüber allen Zellkomponenten (Elektrodenmaterial, HF, O₂, Li,...) im Potential- (ΔU in V) und Temperaturbereich der jeweiligen Elektrodenreaktionen,
- preiswerte Materialien sowie die Möglichkeit der günstigen Verarbeitung zu stabilen Schichten mit Dicken im nm- bis μm -Bereich (zusammengefasst in Kosten für verarbeitetes Material in €/kg).

Die derzeit eingesetzten Metalle Al und Cu erfüllen diese Anforderungen nur teilweise. Kupfer löst sich bei Anodenpotentialen von mehr als 3 V auf und wird von HF-Verunreinigungen im Elektrolyten korrodiert. Ein weiterer Nachteil ist die Bildung von Mikrorissen bei mechanischer Belastung. Außerdem ist der Preis der eingesetzten Folien mit 5,3 €/kg optimierungswürdig. Aluminium ist lediglich in Elektrolytsystemen stabil, die eine im verwendeten Lösungsmittel unlösliche Passivierungsschicht bilden. Dies schränkt die Wahl der Elektrolytsysteme ein. Außerdem schützt die AlF₃-Schicht nicht vollständig vor Korrosion.

Dementsprechend werden im Rahmen der Forschung an Stromkollektormaterialien für LiBs die folgenden Themenfelder bearbeitet:

- 1) Modifizierung der derzeitigen Materialien Cu beziehungsweise Al,
- 2) die Veränderung der Bauform des Kollektors sowie
- 3) die Einführung neuer Materialien.

Im Rahmen von Punkt 1) wird vor allem die Korrosionsstabilität von Al durch Zugabe geeigneter Additive⁶¹⁹, die Einführung neuer Lithiumsalze beziehungsweise der Einsatz von Lösungsmitteln, in denen die Al^{III}-Komplexe unlöslich sind, erforscht. Diese Ansätze wurden im Abschnitt zu Al bereits beschrieben. Im Falle von Cu wird der Einsatz von HF freien Elektrolyten erforscht. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Oberfläche von Cu durch Aufrauen in Ätzprozessen beziehungsweise durch Elektroplatinieren von überschüssigem Cu zu vergrößern, um so einen verbesserten Kontakt zur Elektrode herzustellen^{87, 620}.

Die Modifizierung der Form der Kollektormaterialien wird vor allem vor dem Hintergrund der Assemblierung von Festkörperbatterien betrachtet. Die Stromkollektoren werden dabei durch Atomic Layer Deposition (ALD) zu nanometerdünnen Schichten verarbeitet. So können neue 3D-Mikrozellen²⁴⁹ sowie herkömmliche 2D-Schichtkonzepte mit sehr viel dünneren Schichten realisiert werden. Dies hat den Zweck, die niedrige Leitfähigkeit der Festkörperelektrolyte durch reduzierte Li⁺-Transportwege zu kompensieren. Der gleiche Effekt tritt bei der Präparation von nanoskalaren Metalldrähten auf, die als Stromkollektoren fungieren. So konnten Gerasopoulos et al. eine Ni-TiO₂-Core-Shell Struktur im Nanometermaßstab darstellen und in einer LiB einsetzen⁶²¹. Es kann dadurch auf den Zusatz von weiteren Additiven verzichtet werden.

In Tabelle 38 sind einige in Frage kommende Materialien für Stromkollektoren in kommerziellen LiB aufgezeigt. Die Edelmetalle Pt, Au und Ag werden aufgrund ihres Preises nicht berücksichtigt.

Die üblicherweise gemeinsam in Stahllegierungen verwendeten Metalle Chrom, Nickel und Eisen bilden unter den im Akkumulator herrschenden Bedingungen keine Legierung mit Li, sondern gehen alle eine reversible Unterpotentialabscheidung UPD ein²⁹⁰. Allerdings können die Oxide, die sich als Passivschicht auf den Metallen bilden, bei Potentialen von etwa 1,5 V die in Rkt. 56 aufgezeigten, reversiblen Konversionsreaktionen mit Li eingehen. Aus diesem

Grund werden Ni, Cr und Fe nicht als Anodenstromkollektoren in Betracht gezogen. Die Stabilität der Metalle bei den an der Kathode anliegenden Potentialen wird auf die Bildung von Passivierungsschichten zurückgeführt. Es wird postuliert, dass diese, wie im Falle von Al, aus den entsprechenden Fluoriden und Oxiden aufgebaut sind⁶²². Die anodische Stabilität dieser Schichten gegenüber Oxidation nimmt in der Reihenfolge Fe < Cr und Ni zu. Eisen korrodiert ab etwa 3 V. Es löst sich in Form von Fe²⁺ im Elektrolyten. Dieses stellt ein Gift in LiBs dar⁶²³. Aus diesem Grund ist der Einsatz von Fe nur in Kombination mit Kathodenmaterialien, die unter diesem Potential arbeiten, denkbar. Chrom ist wie Nickel bis zu einem Potential von 4,0 V korrosionsstabil²⁹⁰. Allerdings wird aufgrund der kationischen Polymerisationsaktivität von Ni^{II}-Komplexen⁶²⁴ eine Polymerisation des Elektrolyten im Falle von Ni in Betracht gezogen⁶²⁵. Durch die im Vergleich zu Al geringere anodische Korrosionsstabilität werden Cr, Ni und Fe nicht als zukünftige Kathodenstromkollektoren betrachtet.

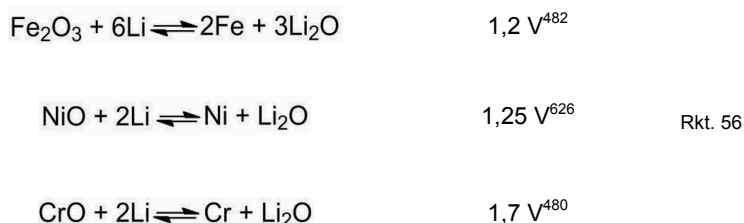


Tabelle 38: Eigenschaften verschiedener Stromkollektormaterialien für LiBs

	ΔU_{Stab}^a [V]	σ_e [S/m]	λ [W/mK]	Li-Leg.	Preis ^b [€/kg]
Cu	0 – 3	$58 \cdot 10^6$	400	+	5,3
Al	0,3 – 5 ⁶⁰³	$38 \cdot 10^6$	235	—	1,3
Fe	0 – 3	$1 \cdot 10^7$	80	+	0,4
Ni	0 – 4	$1,4 \cdot 10^7$	91	+	14,3
Cr	0 – 4	$8 \cdot 10^6$	94	+	8,5
Ti	0 – 4	$2,5 \cdot 10^6$	22	+	14,5
SS304	0 – 5	$1,4 \cdot 10^6$	15	+	1,9
Graphit	0 – 5	$\sim 1 \cdot 10^5$	~ 150	—	0,1
SwCNT	0 – 5	$\sim 5 \cdot 10^5$	$\sim 3.500^c$	—	100.000

[a]: Elektrolyt aus organischem Lösungsmittel mit 1M LiPF₆. [b]: Börsennotierte Rohstoffpreise (August 2013). [c]: Entlang der Molekülachse.

Edelstähle (z.B. SS304) kommen dementsprechend als Anoden- und Kathodenstromkollektoren in Frage. Sie bilden ebenfalls keine Legierung mit Li und sind aufgrund einer Passivierungsschicht in LiPF₆ basierten Elektrolyten stabil gegenüber Korrosion bis mindestens 5 V⁶²². Es wird dabei aufgrund von ToF-SIMS Ergebnissen angenommen, dass eine Cr^{III}- und Fe^{III}-Fluoridschicht für die Passivierung sorgt. Die im Falle von reinen Cr- und Ni-Folien beobachtete Einlagerung von Li in Form von Li₂O wurde bei unbehandeltem Stahl nicht beobachtet⁶²⁷. Edelstähle sind somit vor allem aufgrund des im Vergleich zu Cu niedrigeren

Preises und des möglichen Einsatzes als bipolare Stromkollektoren an Anode und Kathode ein interessantes Forschungsfeld.

Titan bildet ebenfalls keine Legierung mit Li, sondern geht eine Unterpotentialabscheidung UPD ein. In LiPF_6 Elektrolyten bildet sich eine Passivierungsschicht, die, nachgewiesen durch ToF-SIMS-Messung, Ti-F und Ti-O-Bindungen enthält. Es wird postuliert, dass wie im Falle von Al eine innere Ti^{IV} -Oxidschicht und eine äußere Ti^{IV} -Fluoridschicht gebildet wird⁶⁰³. Diese schützt das Metall bis 4 V vor Korrosion. Es konnte keine reversible Li-Interkalation in die TiO_2 -Schicht beobachtet werden⁵¹³. Demzufolge ist Ti als Stromkollektormaterial für Anoden und für Kathoden mit einem Potential weniger als 4 V geeignet. Einzig die Härte von Ti mit der damit verbundenen aufwendigeren Verarbeitung macht den Einsatz in LiBs schwierig.

Ein weiterer Ansatz ist die Assemblierung von frei stehenden Graphitanoden. Diese stellen in den Arbeiten von Yazici et al. sowohl das Aktivanodenmaterial als auch das Stromkollektormaterial dar⁶²⁸. Die Substitution von Al als Kathodenstromkollektor durch Graphit ist ebenfalls möglich. So gelang es Martha et al. Lithiumeisenphosphatkomposite auf Graphitschichten aufzubringen. Die resultierende Zyklenfestigkeit der Elektroden in Li-Modellzellen war größer als die der jeweiligen Al enthaltenen Elektroden, was auf eine bessere Adhäsion der Elektroden zurückgeführt wurde. Allerdings waren die Entladungsraten verringert⁶²⁹.

Carbon Nanotubes (CNTs) können sowohl als aktives Anodenmaterial wie auch als Stromkollektor eingesetzt werden. So präparierten Landi et al. selbst stehende CNT-Anoden ohne stabilisierende Metallfolien⁴²¹. Der Zusatz von weiteren Additiven ist dabei nicht notwendig. Problematisch ist die Präparation der elektrischen Kontaktierung zu den Stromabgriffen. Diese wurde mit Ni beziehungsweise Ti Beschichtungen realisiert.

5.5.3.2 Entwicklung

Darauf aufbauend können Forschungsfelder zum Thema Stromkollektoren in LiBs abgeleitet werden, die bislang noch keine intensive Beachtung gefunden haben.

Die elektrochemische, chemische beziehungsweise mechanische Entfernung des Al_2O_3 -Oberflächenfilms vor dem Einbau des Al-Stromkollektors in die Batterie würde wahrscheinlich zu verminderten Passivfilmdicken führen. Bei der Verwendung von Elektrolyten, die gegenüber Al nicht korrosiv sind, bildet sich eine unlösliche, dünne Al^{III} -Passivschicht aus. Diese entsteht unabhängig davon, ob Al_2O_3 oder reines Al an der Oberfläche vorliegen. Dies konnte durch Korrosionstests an Al-Folien nachgewiesen werden, von denen die Al-Oxidschicht durch Kratzen mit einer Diamantspitze teilweise entfernt wurde⁶⁰³. Die reduzierte Passivfilmdicke würde zu einem verminderten Widerstand des Al-Kollektors führen. Der Effekt konnte für LTO-Anoden bereits von Wu et al. nachgewiesen werden⁶³⁰.

Eine weitere Möglichkeit, den elektrischen Widerstand in der Batterie zu erniedrigen, könnte der Ansatz darstellen, Metallpartikel oder -drähte in die Elektrodenschicht einzubringen. Ein solcher Aufbau ist beispielhaft für die Anode und Cu als Kollektormaterial in Abbildung 167 schematisiert. Es ist dabei denkbar, den Binder- und oder Leitfähigkeitsadditivanteil in der Elektrode zu senken. Weitere Vorteile wären die erhöhte mechanische Integrität und die verminderten elektronischen Transportwege. Dies könnte zu einem geringen Innenwiderstand der Batterie führen. Auch der Einsatz in Elektroden mit großen Volumeneffekten bei der Zyklierung (z.B. Si) könnte interessant sein. Ähnliche Arbeiten erfolgten von Tu et al., in denen die Eigenschaften von NiO-Ni-Kompositen untersucht wurden⁶²⁶. Auch das ausführlicher im Kapitel Legierungen beschriebene Ni_3Sn_4 -System bildet eine Ni-Matrix, in der die Volumeneffekte der Konversionsreaktion abgemindert werden²⁵⁴.

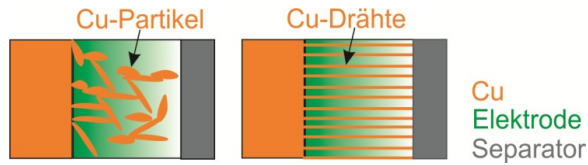


Abbildung 167: Cu-Partikel bzw. Cu-Drähte in Anodenschicht.

Neue Zellgeometrien, die vereinfachte Assemblierung von bestehenden LiBs, reduzierte Materialkosten sowie die Erhöhung der Energiedichte durch die Verminderung der Stromkollektormasse könnten durch die Einführung von bipolaren Stromkollektoren ermöglicht werden. Aluminium kann mit konventionellen organischen Elektrolyten nicht als Anodenstromkollektor eingesetzt werden, da es mit Li bei niedrigen Potentialen eine Legierung bildet. Mit neuen Leitsalzen tritt diese nicht ein. Somit stellt Al ein potientiell Material dar. Auch CNTs können an Anode und Kathode als Stromkollektoren eingesetzt werden. Es existiert eine Reihe von Patenten zu bipolaren LiB, aus denen jedoch die entsprechende Batteriechemie nicht hervorgeht⁶³¹⁻⁶³².

Ein weiteres, vordringliches Gebiet stellt die Analyse von neuen Materialien für Stromkollektoren dar. Dabei sind vor allem Edelstähle und CNT interessant. Systematische Studien zum Einfluss des Lithiumleitsalzes, des Lösungsmittels und der Temperatur sind von besonderem Interesse.

Die Optimierung der Stabilität von Stromkollektoren durch kontrollierte Beschichtung mit Keramiken oder ähnlichen Werkstoffen wird nicht als vielversprechend angesehen, da bei mechanischer Rissbildung der Schutzfilm nicht neu gebildet wird. Lediglich die Zugabe von passivierenden Additiven führt zu einer nachhaltigen Stabilisierung.

5.5.4 Diskussion

Die Kollektormaterialien in Lithiumbatterien haben hauptsächlich Einfluss auf die Leistungsdichte, die Lebensdauer und die Kosten der Zellen. Ersterer wird anhand der Verlustleistung (P_{loss}) in einer Modellzelle bei einer definierten Stromdichte bewertet (siehe Kapitel 4.2). Die Lebensdauer wird auf Grundlage der anodischen Stabilität (U_{ox}) für Kathodenstromkollektoren und der Legierungsbildung mit Li (Li-Leg.) für Anodenstromkollektoren beurteilt. Die Kosten werden anhand der börsennotierten Rohstoffpreise der Kollektormaterialien abgeschätzt.

Folgende Materialien konnten als potentielle Stromkollektoren identifiziert werden:

- das derzeitige eingesetzte Material für Anodenkollektoren ist Cu, da es aufgrund der minimalen Verlustleistung und der ausbleibenden Legierungsbildung mit Li maximale Leistungsdichte- und Lebensdauerbewertungsfaktoren aufweist.
- An der Kathode wird Al eingesetzt, da es eine maximale anodische Stabilität, relativ geringe Verlustleistungen und minimale Kosten aufweist.
- Eisen, Chrom und Nickel versprechen aufgrund der geringen Verlustleistung sowie der ausbleibenden Legierungsbildung mit Li hohe Leistungsdichte- und Lebensdauerbewertungsfaktoren als Anodenstromkollektoren. Fe weist zudem hohe Kostenbewertungsfaktoren auf.
- Der Edelstahl SS304 wird aufgrund der geringen Verlustleistung und Kosten, der ausbleibenden Legierungsbildung mit Li und der vergleichsweise hohen anodischen Stabilität als zukünftiges Anoden- und Kathodenstromkollektormaterial betrachtet.
- Titan kann mit derselben Begründung an beiden Elektroden eingesetzt werden.
- Graphit ist aufgrund der hohen anodischen Stabilität und den vergleichsweise geringen Kosten ein potentieller Kathodenstromkollektor mit hohen Kosten- und Lebensdauerbewertungsfaktoren. Zudem kann das Material in neuen Zellkonzepten gleichzeitig als Anodenstromkollektor und Aktivmaterial eingesetzt werden.
- Mit demselben Ansatz können Single Walled Carbon Nanotubes (SwCNTs) den Anodenstromkollektor ersetzen. Sie weisen im Vergleich zu Graphit zudem wesentlich geringere Verlustleistungen auf und zeigen ebenfalls eine hohe anodische Stabilität, sodass auch die Applikation in der Kathode in Frage kommt.

5.5.4.1 Ausschluss

Die Edelmetalle Pt, Au und Ag werden infolge ihres Preises nicht berücksichtigt. Die Materialien Fe, Cr und Ni werden aufgrund von Konversionsreaktionen mit Li als Anodenstromkollektoren beziehungsweise der ungenügenden anodischen Stabilität und der Polymerisationsreaktionen mit dem Elektrolyten als Kathodenstromkollektoren für die Bewertung ausgeschlossen. Graphit weist aufgrund der geringen Leitfähigkeit die höchsten Verlustleistungen (P_{loss}) auf und wird daher ebenfalls nicht weiter berücksichtigt.

5.5.4.2 Qualitative Bewertung

Die qualitative Bewertung der in Frage kommenden Materialien (Cu, Al, Ti, SS304 und SwCNTs) erfolgt gemäß der Auftragung in Abbildung 168. Anhand der hergeleiteten Priorisierungsfaktoren für die Anwendung elektrochemischer Speicher in EVs, HEVs und stationären Applikationen (siehe Kapitel 3) kann eine Einschätzung abgegeben werden, welches Material für welche Applikation am besten geeignet ist. Demnach weisen Cu und Al die geringsten Verlustleistung (P_{loss}) auf und sind daher die einzigen Materialien, die in HEVs und EVs eingesetzt werden können. Die Anwendung von Al als Anodenkollektor scheidet aufgrund der Legierungsbildung mit Li aus. Der Edelstahl SS304 ist aufgrund seines geringen Preises, der ausreichenden anodischen Stabilität und keiner Legierungsbildung mit Li interessant für die Anwendung in stationären Applikationen. Die potentielle Nutzung als

bipolares Kollektormaterial bringt weitere Vorteile mit sich. Titan und SwCNTs werden hingegen aufgrund ihrer hohen Kosten keine hohen Potentiale für die betrachteten Applikationen zugeordnet.

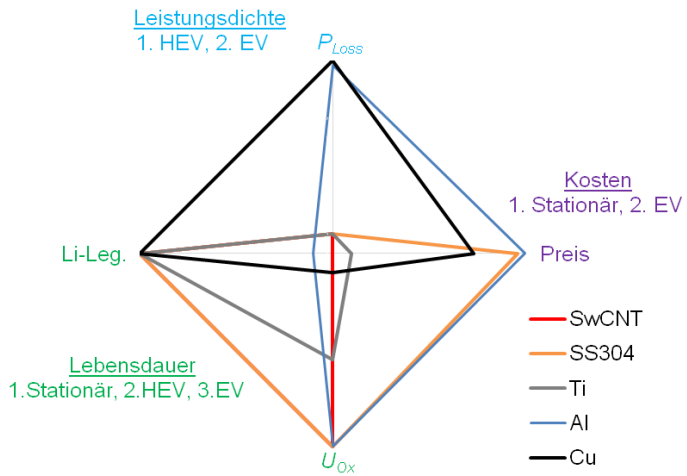


Abbildung 168: Qualitative Bewertung der identifizierten Stromkollektormaterialien für Lithiumbatterien.

5.6 Diskussion der Bewertung von Lithiumbatteriekomponenten

Im vorliegenden Kapitel konnte das in Kapitel 4 entwickelte Bewertungsmodell erfolgreich eingesetzt werden, um Interkalationskathoden (Kapitel 5.1), und -anoden (Kapitel 5.2), Konversionselektroden (Kapitel 5.3), Lithiumelektrolyte (Kapitel 5.4) und Stromkollektoren (Kapitel 5.5) als Komponenten für Lithiumbatterien für die Applikation in batterieelektrischen (EV, Kapitel 3.2.1) und hybridelektrischen (HEV, Kapitel 3.2.2) Fahrzeugen sowie stationären Speichern für ein autarkes Photovoltaik-Speichersystem (Stationär, Kapitel 3.2.3) zu bewerten.

5.6.1 Bewertete Komponenten

Die bewerteten Interkalationskathoden: LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC), $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (Komposit), LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) und LiFePO_4 haben Einfluss auf alle betrachteten Parameter. Diese umfassen: die Energiedichte, die Leistungsdichte, die Sicherheit, die Lebensdauer, die Kosten und die benötigten Reserven der resultierenden Lithiumbatterie.

Die Bewertung folgender Interkalationsanoden: natürlicher Graphit, Mesokohlenstoff-Mikrokugeln (MCMB), Single Walled Carbon Nanotubes (SwCNTs), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und TiO_2 erfolgt ebenfalls für alle Parameter.

Schwefel- Li_2S und Sauerstoffkathoden Li_2O_2 werden als zukünftige Kathoden betrachtet, die wie die Anoden: Lithium, Si, Sn, Ni_3Sn_4 auf reversiblen Konversionsreaktionen mit Li^+ basieren und alle Parameter der Batterie beeinflussen.

Als Elektrolyte können verschiedene Stoffgruppen eingesetzt werden. Dabei wird die Leistungsdichte, die Sicherheit und die Lebensdauer von konventionellen organischen Lösungsmitteln, ionischen Flüssigkeiten (ILs), Polymerfestelektrolyten, Polymergelen auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln oder auf Basis von ionischen Flüssigkeiten zusätzlich von der Art des zugesetzten Lithiumleitsalzes beeinflusst. Kristalline und anorganische Festelektrolyte beinhalten im Gegensatz dazu kein Leitsalz.

Als Stromkollektormaterialien werden: Cu, Al, Fe, Cr, Ni, Edelstahl SS304, Ti sowie die Anoden Graphit und Single Walled Carbon Nanotubes (SwCNTs) bewertet. Es wird der Einfluss auf die Leistungsdichte, die Lebensdauer, die Sicherheit und die Kosten der resultierenden Lithiumbatterie berücksichtigt.

5.6.1.1 Ausschluss

Auf Grundlage der Kennwerte der Materialien und zusätzlicher Eigenschaften, die nicht durch die Kennwerte berücksichtigt sind, werden verschiedene Komponenten für die betrachteten Applikationen ausgeschlossen.

Unter den Interkalationskathoden weisen LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) Sicherheitsprobleme auf, da sich die geladenen Bulkmaterialien aufgrund des hohen Oxidationspotentials der Ni^{IV} - beziehungsweise Co^{IV} -äquivalente unter Bildung von O_2 zersetzen und verstärkt mit dem Elektrolyten reagieren. Es folgen vergleichsweise geringe Sicherheitsbewertungsfaktoren für den maximal nutzbaren Lithiierungsgrad ($x_{\text{Li- rev}}$) sowie die Starttemperatur (T_{Onset}) und Enthalpie (ΔH) der thermischen Elektrolytzersetzung. Zusätzlich zum Sicherheitsaspekt führen die relativ hohen kathodenspezifischen Investitionskosten ($\$_{\text{kWh}}$) von LiCoO_2 , LiNiO_2 , und NMC aufgrund der hohen Co-beziehungsweise Ni-Anteile zu einem Ausschluss für die Applikation in EVs und stationären Anwendungen. Der Co-Anteil in LiCoO_2 , NCA und NMC führt darüber hinaus zu relativ geringen Rohstoffbewertungsfaktoren (Ah_{Reserven} , $Ah_{\text{Jahresprd.}}$), die eine Verwendung in großskaligen, stationären Applikationen ausschließen. Die ursprünglich von Goodenough entwickelten Kathoden LiCoO_2 und LiNiO_2 sowie die daraus abgeleiteten Systeme

$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ werden im Gegensatz zu diesen Ergebnissen in einem Großteil der derzeit produzierten und in der Forschung befindlichen Lithiumionenbatterien für batterieelektrische und hybridelektrische Fahrzeuge eingesetzt (siehe Tabelle 47). Mit dem Ausschluss übereinstimmend, zeigen derzeitige Lithiumionenbatterien ausgeprägte Sicherheitsprobleme^{262, 330} und Kosten auf Zellebene von deutlich mehr als 100 €/kWh auf³¹².

Aufgrund der hohen Produktionskosten von Kohlenstoffnanoröhren (SwCNTs) können diese für alle betrachteten Applikationen nicht als Interkalationsanode eingesetzt werden. Derselbe Parameter führt für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu einem Ausschluss für die Applikation in batterieelektrischen Fahrzeugen und stationären Anwendungen. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wird $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aufgrund der hohen Lebensdauer- und Sicherheitsbewertung häufig für stationäre Zellkonzepte vorgeschlagen^{426, 437}. Für die Ausschlüsse spricht, dass derzeit keine kommerziellen Batterien auf Basis von SwCNTs oder von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ existieren, obwohl die Zellchemien bereits seit den Jahren 2000⁶³³ beziehungsweise 1995⁴²⁸ bekannt sind.

Der Ausschluss von Lithiumschwefel- Li_2S und Lithiumsauerstoffbatterien Li_2O_2 ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Konversionskathoden intrinsische Sicherheitsprobleme aufweisen, die mit den Schmelzpunkten der Aktivmaterialien (Schwefel und Lithium) beziehungsweise der erhöhten Reaktivität der Elektroden gegenüber dem Elektrolyten (Li , Li_2O_2 , O_2) begründet sind. Die potentielle volumetrische Energiedichte von Lithiumschwefelbatterien liegt zudem unterhalb derjenigen der meisten interkalationsbasierten Systeme. Im Rahmen der Bewertung von Konversionsanoden werden die Metallanoden Li und Sn aufgrund von Sicherheitsproblemen verbunden mit den geringen Schmelzpunkten und der potentiellen Dendritenbildung ausgeschlossen. Sicherheitstests an Li_2S Prototypen (siehe Kapitel 5.3.1.4) und Sicherheitsvorfälle von Li -basierten Batterien (siehe Kapitel 5.3.4.4) bestätigen diese Ergebnisse.

Die thermische Zersetzung von LiPF_6 und LiBF_4 induziert bereits ab 80 und 60 °C die Degradation der Anodenoberflächenschicht (SEI). Entsprechend des entwickelten Schemas in Abbildung 89 stellt dies einen möglichen Ausgangspunkt eines Thermal Runaway für die mobilen Anwendungen dar (siehe auch Tabelle 25). Die Salze werden daher für batterieelektrische und hybridelektrische Fahrzeuge ausgeschlossen. Dies steht im Widerspruch zu den in derzeitigen Batterien eingesetzten Elektrolytsystemen, die überwiegend auf LiPF_6 als Leitsalz basieren. Polymerfestelektrolyte werden aufgrund der geringen Leitfähigkeitswerte für die betrachteten Anwendungen ausgeschlossen und in der Bewertung nicht berücksichtigt.

Im Rahmen der Bewertung von Stromkollektoren werden die Materialien Fe , Cr und Ni aufgrund von Konversionsreaktionen mit Li als Anodenstromkollektoren beziehungsweise der ungenügenden anodischen Stabilität und der Polymerisationsreaktionen mit dem Elektrolyten als Kathodenstromkollektoren für die Bewertung ausgeschlossen. Graphit weist aufgrund der geringen Leitfähigkeit die höchsten Verlustleistungen (P_{loss}) auf und wird daher ebenfalls nicht weiter berücksichtigt.

5.6.1.2 Identifizierte Komponenten

Die Interkalationskathoden mit den höchsten gravimetrischen Energiedichten: der Hochvolt-spinell $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) und die Schichtverbindung $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (Komposit) weisen nach einer Optimierung der Sicherheitsbewertung durch die Stabilisierung der Kathodenelektrolytgrenzfläche interessante Bewertungsfaktoren für den Einsatz in EVs auf. Aufgrund der hohen abgeleiteten Leistungsdichte und der vergleichsweise hohen Sicherheits- und Lebensdauerbewertungen wird LiFePO_4 das höchste Potential für die Applikation in hybridelektrischen Fahrzeuge zugeordnet. Im Zusammenhang mit der hohen Rohstoff- und Kostenbewertung des eisenbasierten Olivins ist dessen Einsatz in stationären

Anwendungen ebenfalls vorteilhaft. Der Mn-Schichtverbindung LiMnO_2 werden ebenfalls hohe Rohstoff- und Kostenbewertungsfaktoren zugeordnet. Zudem sprechen die hohe Stabilität des Materials gegenüber dem Elektrolyten und gegenüber der Zersetzung unter O_2 -Freisetzung für hohe Leistungsdichten und gute Sicherheitseigenschaften resultierender Batterien. Der Mn-basierte Spinell LiMn_2O_4 bietet zwar vergleichsweise hohe Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren, weist jedoch geringe Energie- und Leistungsdichten sowie geringe Lebensdauer- und Sicherheitsbewertungsfaktoren auf. Folglich wird er für die nähere Analyse von Zellsystemen nicht in Betracht gezogen.

Natürliche Graphit- und MCMB-Interkalationsanoden weisen vergleichsweise hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichten auf und sind somit in Verbindung mit den maximalen Leistungsdichte-, Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren interessante Systeme für batterieelektrische Fahrzeuge. Da ihre Kennwerte weitgehend übereinstimmen, werden sie im Folgenden unter der Kategorie Graphit zusammengefasst. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und TiO_2 -Anoden weisen maximale Rohstoff-, Sicherheits- sowie Lebensdauerbewertungsfaktoren auf. Während $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ daher eine interessante Anode für hybridelektrische Fahrzeuge darstellt, ist TiO_2 zudem ein potentieller Kandidat für stationäre LiBs, da die Materialkosten gegenüber $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ deutlich reduziert sind. Die Legierungsanode Si zeigt hinter Li die höchste gravimetrische und volumetrische Energiedichte auf und hat maximale Kosten- und Rohstoffbewertungsfaktoren. Ni_3Sn_4 bildet im Gegensatz zu Sn keine Dendriten und weist einen höheren Schmelzpunkt auf, sodass das die Legierungsanode nicht ausgeschlossen wird. Da die volumetrische und gravimetrische Energiedichte gegenüber Graphitanoden nur geringfügig optimiert ist, jedoch die Lebensdauer-, Kosten-, Reserven- und Leistungsdichtebewertungsfaktoren deutlich geringer sind, wird Ni_3Sn_4 für die nähere Analyse von Zellsystemen nicht in Betracht gezogen.

Um die Zellkonzepte mit geeigneten Elektrolytsystemen und Stromkollektoren auszustatten, werden die in den Kapitel 5.4 und 5.5 identifizierten Komponenten eingesetzt. Für die verschiedenen Stoffgruppen der Elektrolyte können folgende Best Performer identifiziert werden:

- die Mischung aus Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Tetrahydrofuran und Ethylmethylcarbonat mit Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid LiFSI weist als konventioneller organischer Lösungsmittellelektrolyt eine hohe Leistungsdichtebewertung auf und ist daher am besten geeignet, um in HEVs und EVs eingesetzt zu werden.
- Der Elektrolyt auf Basis der ionischen Flüssigkeiten $[\text{BuMePy}][\text{FSI}]$ mit LiFSI wird aufgrund der hohen Lebensdauer- und Sicherheitsbewertung das höchste Potential zugeordnet, um lebensdaueroptimierte Lithiumbatterien für stationäre Anwendungen und HEVs auszurüsten.
- Das Polymergel aus einem Polyvinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Copolymer mit Propylencarbonat, Ethylencarbonat und LiClO_4 weist im Vergleich zu anderen Elektrolytsystemen mittlere Bewertungsfaktoren für die Leistungsdichte und Sicherheit und hohe Faktoren für die Lebensdauer auf. Das Polymergel auf Basis eines Copolymers aus Polymethylmethacrylat und Polyacrylnitril mit $[\text{MePrPy}][\text{TFSI}]$ und LiTFSI verfügt im Vergleich zum konventionellen organischen Lösungsmittelgel über höhere Sicherheits- und reduzierte Leistungsdichte- und Lebensdauerbewertungsfaktoren. Beiden Geltypen wird ein hohes Potential für die Applikation in EVs zugesprochen.
- Der Best Performer der anorganischen, amorphen Festelektrolyte $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ sowie der kristalline thio-LISICON Festelektrolyt $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ weist im Vergleich zu den anderen Stoffgruppen eine maximale Sicherheits- und eine hohe Lebensdauer- und Leistungsdichtebewertung auf. Wird zusätzlich berücksichtigt, dass der während der Zyklierung auftretende Volumeneffekt der Aktivelektrodenmaterialien zu erhöhten Kontaktwiderständen zwischen Elektrode und den Festelektrolyten führt,

können eine hohe Leistungsdichte und Lebensdauer lediglich von Zellen mit Elektroden mit vernachlässigbaren Volumeneffekten erreicht werden.

Unter den bewerteten Kollektormaterialien weisen Cu und Al die höchste Leistungsdichtebewertung auf. Sie sind daher die Anoden- und Kathodenkollektormaterialien, denen das höchste Potential für HEVs und EVs zugeordnet wird. Der Edelstahl SS304 ist aufgrund seiner hohen Kosten- und Lebensdauerbewertung interessant für die Anwendung in stationären Applikationen und kann zudem als bipolares Kollektormaterial eingesetzt werden.

5.6.2 Resultierende Zellsysteme

Aus den identifizierten Halbzellchemien lassen sich potentielle Lithiumbatteriesysteme für die drei betrachteten Anwendungsfelder EV, HEV und stationäre Anwendungen ableiten. Tabelle 39 veranschaulicht die Kennwerte der resultierenden Lithiumbatteriesysteme. Es wird deutlich, dass lediglich Interkalations- und keine Konversionskathoden identifiziert wurden. Während für die Energiedichte, die Kosten und die Rohstoffbewertung auf Grundlage des Bewertungsmodells Zahlenwerte resultieren, ist dies für die Leistungsdichte-, Sicherheits- und Lebensdauerbewertung nur teilweise möglich.

Die gravimetrische und volumetrische Energiedichte wird, wie in Kapitel 4.1 näher beschrieben, auf Basis von Modell-18650-Zellen auf Grundlage von Gl. 44, E_m und Gl. 45, E_v berechnet. Die zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven und der jährlichen Produktion wird gemäß Kapitel 4.6 aus den jeweiligen Minimalwerten entsprechend Gl. 72, $Ah_{Reserven}$ und Gl. 73, $Ah_{Jahrespnd}$ generiert. Die Kostenbetrachtung berücksichtigt gemäß Gl. 70, $\$_{kWh}$ in Kapitel 4.5 die Summe der Materialkosten von Anoden- und Kathodenmaterial.

Die Leistungsdichte wird gemäß Kapitel 4.2 wesentlich aus dem Zusammenspiel aus Partikelgröße d_{HEV} und elektrochemischer Stabilität ΔU des Elektrolyten beeinflusst. Lässt der Li-Diffusionskoeffizient nach Gl. 48 lediglich den Einsatz klein dimensionierter Aktivmaterialpartikel zu, so sollte das Elektrodenpotential nicht außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegen, da ansonsten hoch resistive Filme auf den Elektroden (SEIs) entstehen (siehe Kapitel 4.3.1). Die Bewertung der kombinierten Einflussfaktoren erfolgt durch den Parameter $d_{HEV} \leftrightarrow \Delta U$, der mittels einer dreistufigen Bewertungsskala von - über 0 nach +, für gering über mittel bis hoch, für Anode und Kathode eingestuft wird. Die Nennspannung U der resultierenden Zelle ist ein weiterer Parameter, der die Leistungsdichte beeinflusst.

Die Lebensdauer wird entsprechend Kapitel 4.3 durch den Volumeneffekt ΔV (Gl. 69), die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten ΔU beim Elektrodenpotential sowie durch die Starttemperatur T_{Onset} der thermischen Elektrolytzersetzung an der Anode und den maximal nutzbaren Lithiierungsgrad x_{Li-rev} der Kathode beeinflusst. Analog zur Leistungsdichte, können die Faktoren ΔV und ΔU zu einem kombinierten Bewertungsfaktor $\Delta V \leftrightarrow \Delta U$ für Anode und Kathode zusammengefasst werden, der ebenfalls mittels der dreistufigen Bewertungsskala eingestuft wird.

Die Sicherheit wird gemäß Kapitel 4.4 durch den maximal nutzbaren Lithiierungsgrad x_{Li-rev} der Kathode, die Starttemperatur T_{Onset} und Enthalpie ΔH der thermischen Elektrolytzersetzung an Anode und Kathode sowie die Dekompositionstemperatur der Kathoden-zersetzung T_{Dekomp} beeinflusst. Es wird dabei der Mittelwert der Enthalpie aus Kathoden- und Anodenelektrolytreaktion sowie das jeweilige Minimum der Starttemperatur berücksichtigt.

Tabelle 39: Kennwerte der resultierenden Zellsysteme.

Anode/Kathode	Energiedichte		Kosten	Reserven		Leistungsdichte		Sicherheit		Lebensdauer		
	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	$\$_{kWh}$ [\$/kWh]	$Ah_{Reserven}^b$ [PAh] ^b	$Ah_{Jahresord}$ [TAh]	$d_{HEV} \leftrightarrow \Delta U^c$ An Kat	U [V]	T_{DeKomp} [°C]	ΔH [J/g]	T_{Onset} [°C] ^d	x_{Li-Rev} An Kat	$\Delta V \leftrightarrow \Delta U^e$
1a) <u>Graphit</u> / LiMnO ₂	191	278	2.2	64 (Li)	93	0 +	2.57	385	1478	140	0.69	0 0
1b) Komposit (→ EV) ^a	290	463	9.1	44 (Ni)	64	0	3.43	214	1633	140	1	+
1c) LNMO (→ EV) ^a	274	472	6.5	67 (Li)	97	-	4.51	300	1440	140	1	-
1d) LiFePO ₄	209	338	1.1	67 (Li)	98	0	3.31	300	1199	140	1	0
2a) <u>Li₄Ti₅O₁₂</u> / LiMnO ₂	59	84	26.9	49 (Li)	71	0 +	1.17	385	515	>140	0.69	+ 0
2b) Komposit	111	185	33.8	44 (Ni)	64	0	2.03	214	670	>140	1	+
2c) LNMO	137	220	31.2	49 (Li)	71	-	3.11	300	478	140 ^e	1	-
2d) LiFePO ₄ (→ HEV) ^a	84	129	25.8	49 (Li)	71	0	1.91	300	236	>140	1	0
3a) <u>TiO₂</u> / LiMnO ₂	100	144	10.1	64 (Li)	93	0 +	1.3	385	515	>140	0.69	0 0
3b) Komposit	135	236	17	44 (Ni)	64	0	2.16	214	670	>140	1	+
3c) LNMO	160	263	14.4	67 (Li)	97	-	3.24	300	478	140 ^e	1	-
3d) LiFePO ₄ (→ Stat) ^a	101	158	9	67 (Li)	98	0	2.04	300	236	>140	1	0
4a) <u>Si</u> / LiMnO ₂	234	289	2.2	64 (Li)	93	-	2.31	385	2903	140	0.69	- 0
4b) Komposit (→ EV) ^a	384	516	9.1	44 (Ni)	64	0	3.17	214	3058	140	1	+
4c) LNMO (→ EV) ^a	332	516	6.5	67 (Li)	97	-	4.25	300	2865	140	1	-
4d) LiFePO ₄	258	370	1.1	67 (Li)	98	0	3.05	300	2624	140	1	0

[a]: Vordringliches Anwendungsfeld des Zellsystems: batterieelektrisches (EV) oder hybridelektrisches (HEV) Fahrzeug und stationäre Anwendung (Stat); [b] In Klammern wird das Element aufgeführt, welches für $Ah_{Reserven}$ limitierend ist; [c]: Dreistufige Bewertung von - über 0 nach + für hoch über mittel bis gering; [d] Starttemperaturen mit einem LiFSI-basierten Elektrolyten, auf Basis der Ergebnisse mit geladenen kristallinen Graphitanoden; [e]: Limitiert durch die thermische Zersetzung des Elektrolyten an der Kathode.

Graphitbasierte Zellen ermöglichen vergleichsweise hohe gravimetrische, 190-290 Wh/kg und volumetrische Energiedichten, 280-470 Wh/l. Die resultierende Reichweite des in Kapitel 3.2.1 modellierten Energieverbrauchs des EV-Modells (siehe Abbildung 11) ist durch die volumetrische Energiedichte begrenzt. Sie nimmt in der Reihenfolge $\text{LiMnO}_2 < \text{LiFePO}_4 < \text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) $< \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (Komposit) zu und beträgt minimal 182 km bis maximal 350 km. Die Kosten- und Reservenkenneiwerte werden durch das Kathodenmaterial bestimmt. Dabei weist LiFePO_4 vor LiMnO_2 die geringsten materialspezifischen Kosten $\$_{\text{kWh}} = 1,1$ $\$/\text{kWh}$ auf. Die Kosten für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sind gegenüber LiMnO_2 um das Dreifache erhöht. Der Komposit weist mit 9,1 $\$/\text{kWh}$ den höchsten Wert auf. Die zugängliche Ladungsmenge aus den Reserven Ah_{Reserven} und aus der jährlichen Produktion $Ah_{\text{Jahresprod}}$ ist überwiegend durch Li begrenzt. Nach Kapitel 4.6 ist die Versorgung durch Li-Ressourcen unkritisch für die Durchsetzung von Lithiumbatterien im stationären und mobilen Sektor. Für $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ ist Ah_{Reserven} durch Ni begrenzt und um etwa 1/3 reduziert. Zudem führt das inaktive Li-äquivalent im Komposit (siehe Kapitel 5.1.7) zu einer um 35 % verringerten Ladungsmenge aus der jährlichen Li-produktion. Aufgrund der geringeren spezifischen Energiedichte von LiMnO_2 weisen Zellen auf Basis der Kathode geringere Ressourcenkenneiwerte auf.

Die Leistungsbewertung der graphitbasierten Zellen profitiert von der gegenüber den anderen Systemen erhöhten Nennspannung von minimal 2,5 V mit LiMnO_2 bis maximal 4,5 V für die Hochvoltkathode $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Zudem ermöglicht der hohe Li-Diffusionskoeffizient von Graphit ($\tilde{D}_{\text{Li}}(20^\circ\text{C}) = 1,84 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) den Einsatz großer Aktivmaterialpartikel im Anodenkomposit. Dies stimmt überein mit dem geringen Anodenpotential, welches zu einer nicht zu vernachlässigenden Reduktion konventioneller Elektrolyte führt. Die hohen Leistungsdichten graphitbasierter, kommerzieller Zellen von bis zu $P_{m,\text{Peak}} = 2,8 \text{ kW/kg}$ stimmen gut mit dieser Bewertung überein. Die Schichtstruktur von LiMnO_2 ermöglicht vergleichsweise gute Transporteigenschaften für Li. In Kombination mit dem geringen Kathodenpotential führt der Einsatz kleiner Partikel zu keiner verstärkten Oxidation. $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ benötigt eine um 4/5 reduzierte Partikelgröße, aufgrund des relativ geringen Wertes von \tilde{D}_{Li} . Die elektrochemische Stabilität konventioneller Elektrolyte sollte dies ermöglichen. Folglich könnten ähnliche Leistungsdichten wie für LiFePO_4 -Zellen mit einer Peakleistungsdichte von $P_{m,\text{Peak}} = 2,5 \text{ kW/kg}$ erreichbar sein. Das Phosphat benötigt einen um den Faktor 2 reduzierten Partikeldurchmesser (4,6 μm vs 1,8 μm). Dies ist aufgrund der vernachlässigbaren Reaktionsrate mit dem Elektrolyten möglich. Das hohe Potential von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) führt zu einer hohen Oxidationsneigung des Elektrolyten. Dies widerspricht der Notwendigkeit relativ kleine Aktivmaterialpartikel einzusetzen ($\tilde{D}_{\text{Li}}(20^\circ\text{C}) = 9,63 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Wie ausführlicher für das Alterungsmodell für Lithiumionenzellen in Kapitel 6.1 gezeigt, hat die Oxidation des Elektrolyten bei hohen Kathodenpotentialen zudem große Auswirkungen auf die Lebensdauer der Zellen. Der Volumeneffekt von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ist mit $\Delta V = 2,3$ % verglichen zu LiFePO_4 um 2/3 reduziert. Die Degradation durch mechanische Effekte sollte somit nicht limitierend sein. Letzteres benötigt somit den Einsatz kleiner Partikelgrößen, um die Auswirkung des vergleichsweise hohen Volumeneffekts einzudämmen. Wie für die Leistungsdichte ist dies aufgrund des geringen Potentials möglich. Dies wird durch die hohe Lebensdauer kommerzieller LiFePO_4 /Graphitzellen von etwa 7000 Zyklen bestätigt. Den geringsten Volumeneffekt der betrachteten Kathoden hat $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$. Die Ausdehnung der Kristallstruktur ist gegenüber $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ um eine Größenordnung reduziert $\Delta V = 0,2$ % und die mechanische Degradation somit vernachlässigbar. LiMnO_2 -Komposite sollten aufgrund des vergleichsweise hohen Volumeneffekts von $\Delta V = 3,8$ % trotz des relativ hohen Li-Diffusionskoeffizienten kleine Aktivmaterialpartikel enthalten.

Die Sicherheitsbewertung erfolgt auf Grundlage der Starttemperatur der thermischen Zersetzung konventioneller organischer Lösungsmitttelelektrolyte mit LiFSI-Salz. Für

geladene Graphitanoden beträgt diese 140 °C, sodass die Onsettemperatur des Thermal Runway gegenüber konventionellen LiPF₆-basierten Elektrolyten ($T_{\text{Onset}} = 80 \text{ °C}$) fast verdoppelt werden kann. Diese ist oberhalb des Temperaturbereichs während der Anwendung von maximal 85 bis 125 °C (siehe Tabelle 25). LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ wurde mit LiFSI-basierten Elektrolyten nicht charakterisiert. Da der Aufbau des gebildeten Elektrodenfilms (SEI) ähnlich zu Graphit ist (siehe Kapitel 6.1), wird der Wert für $T_{\text{Onset}} = 140 \text{ °C}$ übernommen. Die spezifische Enthalpie der thermischen Elektrolytzersetzung von Anode und Kathode verdeutlicht, dass graphitbasierte Zellen weitgehend unabhängig von der Kathode hohe Wärmemengen bei der thermischer Dekomposition freisetzen. Diese nimmt in der Reihenfolge LiFePO₄ < LiMnO₂ < LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ < Li₂MnO₃·LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂ zu. Der in Kapitel 4.4, Abbildung 90 aufgestellte Zusammenhang zwischen Energiedichte und Reaktionsenthalpie von Kathoden stimmt somit nur in erster Näherung mit dem erhaltenen Verlauf überein. Somit kann ein zusätzlicher Einfluss der Stabilität des Kathodenstrukturtyps: polyanionenhaltiges Olivin > Spinell > Schichtverbindung, abgeleitet werden. Dementsprechend setzt die Dekomposition von Li₂MnO₃·LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂, mit hohen Energiedichten und einer Schichtstruktur um fast 100 °C reduzierten Temperaturen ein als die der anderen Kathoden.

Mit Li₄Ti₅O₁₂ als Anode sinkt die volumetrische und gravimetrische Energiedichte gegenüber graphitbasierten Zellen um 30 - 50 %. Aufgrund des deutlich erhöhten Anodenpotentials ändert sich zudem die Reihenfolge der Kathoden, und das Hochvoltspinell LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ hat höhere Werte als Li₂MnO₃·LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂. Die Reichweiten im EV-Modell sind damit einhergehend deutlich reduziert und erfüllen mit LiFePO₄- und LiMnO₂-Kathoden den Mindestwert von 100 km nicht (siehe Kapitel 3.2.1). Die erhaltenen Werte von 54 bis 84 Wh/kg sind vergleichbar zu denen von NiMH-Batterien (siehe Tabelle 46). Die spezifischen Materialkosten sind aufgrund der geringeren Energiedichte und den erhöhten Materialkosten von Li₄Ti₅O₁₂ gegenüber Graphitzellen um eine Größenordnung erhöht. Geht man entsprechend Kapitel 4.5 von einem Anteil des Preises der Elektrodenmaterialien von 15 % der Zellkosten aus, können spezifische Kosten von minimal 170 bis 230 \$/kWh erreicht werden, die signifikant vom Zielwert von 100 \$/kWh abweichen. Die Reservenkennwerte werden mit Li₄Ti₅O₁₂ aufgrund der inaktiven Li-äquivalente gegenüber Graphitzellen ebenfalls deutlich reduziert. Einzig Li₂MnO₃·LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂-Zellen sind durch die Ni-Reserven und die jährliche Produktion von Li durch die Kathode beschränkt. Dies bestärkt den Ausschluss von Li₄Ti₅O₁₂ für batterieelektrische Fahrzeuge und stationäre Batterien. Bezüglich der Leistungsdichtebewertung werden durch die verringerte Nennspannung gegenüber Graphitanoden mehr Zellen benötigt, um eine definierte Systemspannung zu generieren. Im Vergleich zu Graphit ist die maximale Partikelgröße von Li₄Ti₅O₁₂ um drei Größenordnungen reduziert. Aufgrund des hohen Potentials tritt keine Reduktion konventioneller Elektrolyte auf, und der Einsatz kleiner Aktivmaterialpartikel ist möglich. Dies stimmt überein mit der hohen Leistungsfähigkeit von laborskalierten Li₄Ti₅O₁₂-Zellen. Die Lebensdauer ist gegenüber Graphitzellen deutlich erhöht, da keine mechanische Degradation an der Anode auftritt ($\Delta V = 0 \%$). Die Haltbarkeit von Prototypzelle von LiFePO₄ mit Li₄Ti₅O₁₂ von 20.000 Zyklen bestätigt dieses Ergebnis (siehe Abbildung 124). Die Sicherheitsbewertung ist gegenüber graphitbasierten Zellen ebenfalls deutlich optimiert. Die Starttemperatur mit LiFSI basierten Elektrolyten ist nicht dokumentiert und wird daher mit mehr als 140 °C abgeschätzt. Mit LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ ist sie wahrscheinlich durch die Kathode beschränkt. Es werden deutlich reduzierte spezifische Reaktionsenthalpien charakterisiert, die weitgehend von der Kathode bestimmt werden. Die höhere Reaktivität der Schichtverbindungen LiMnO₂ und Li₂MnO₃·LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂ wird deutlich. Gegenüber LiFePO₄ ist der Wert von ΔH mehr als verdoppelt.

Batterien mit TiO₂ Anoden weisen im Vergleich zu Li₄Ti₅O₁₂ basierten Zellen deutlich erhöhte Energiedichten auf. Für alle Kathoden bis auf LiMnO₂ (94 km) können Reichweiten von mehr als 100 km im EV-Modell erreicht werden. Die Materialkosten sind gegenüber Li₄Ti₅O₁₂-

Batterien mehr als halbiert. Folglich können Zellkosten von weniger als 100 \$/kWh erreicht werden. Da im Gegensatz zu Lithiumtitanat keine inaktiven Li-äquivalente in TiO_2 vorkommen, sind die Reservenkenneiwerte ausschließlich durch die Kathode limitiert. Aufgrund des erhöhten Anodenpotentials können trotz des gegenüber Graphit um drei Größenordnungen reduzierten maximalen Partikeldurchmessers, hohe Leistungsdichten erreicht werden. Letzterer ist gegenüber $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ um 300 % erhöht. Aufgrund der vergleichsweise geringen Nennspannung werden vergleichsweise viele Zellen gebraucht, um eine definierte Systemspannung zu generieren. Die Sicherheitskenneiwerte entsprechen denen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -basierten Zellen, sodass eine maximale Sicherheitsbewertung resultiert. Im Gegensatz zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist der Volumeneffekt der Anode mit $\Delta V = 3 \%$ nicht zu vernachlässigen. Da die Möglichkeit besteht, die Partikelgröße zu reduzieren, können die Auswirkungen der mechanischen Degradation jedoch minimiert werden.

Wird Si als Anode eingesetzt, kann die gravimetrische Energiedichte gegenüber graphitbasierten Zellen um bis zu 90 Wh/kg für Kompositkathoden gesteigert werden. Die volumetrische Energiedichte kann um 4 bis 11 % erhöht werden. Somit sind Reichweiten im EV-Modell von 310 bis zu 500 km auf Basis der gravimetrischen Energiedichte möglich. Für den volumetrischen Wert verringert sich die Strecke auf 190 bis 340 km. Dies ist auf die gegenüber Graphit verringerte Stempfdichte des Anodenkomposits und einen geringeren Aktivmaterialanteil aufgrund des hohen Volumeneffekts der Legierungsanoden zurückzuführen (siehe auch Tabelle 11). Im Vergleich zu derzeitigen kommerziellen Lithiumionenzellen kann die gravimetrische Energiedichte somit mehr als verdoppelt werden, während für die volumetrische Energiedichte eine Erhöhung um 50 % möglich erscheint. Aufgrund der gegenüber den Ti-basierten Anoden verringerten Materialkosten und verbesserten Reservenbewertungsfaktoren können zudem vergleichbare Kosten- und Reservenkenneiwerte zu graphitbasierten Zellen erhalten werden. Die Leistungsdichte ist aufgrund des gegenüber Graphit um drei Dekaden reduzierten Partikeldurchmessers, in Verbindung mit der Überschreitung des kathodischen Stabilitätsbereichs konventioneller Elektrolyte gegenüber den übrigen Zellsystemen reduziert. Die Reduktion des Elektrolyten schränkt zudem die Möglichkeit ein, den Partikeldurchmesser soweit zu reduzieren, dass der Volumeneffekt von $\Delta V = 312 \%$ keine Auswirkungen auf die mechanische Degradation der Zellen hat. Die Lebensdauer ist somit verglichen zu Graphitzellen deutlich reduziert. Die Sicherheitsbewertung wird durch die hohe spezifische Enthalpie der thermischen Reaktion mit konventionellen Elektrolyten $\Delta H = 2,9 \text{ kJ/g}$ gegenüber graphitbasierten Zellen ebenfalls deutlich herabgesetzt. Die Starttemperatur ist für konventionelle Elektrolyte vergleichbar zu der von Graphit und kann durch Einsatz von LiFSI als Lithiumsalz wahrscheinlich auf $T_{\text{Onset}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert werden.

Für die betrachteten Applikationen können somit folgende Zellsysteme identifiziert werden:

- Zellen auf Basis von Graphitanoden mit dem Komposit $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ oder dem Hochvoltspinell $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ erreichen maximale Energiedichten, vergleichsweise geringe Materialkosten und weisen keine kritische Limitierung der Rohstoffreserven auf. Sie sind am besten geeignet für batterieelektrische Fahrzeuge.
- Dieselben Argumente führen für die Si-basierten Zellen mit $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ oder $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Kathoden zu interessanten Eigenschaften für batterieelektrische Fahrzeuge. Die Energiedichte kann gegenüber graphitbasierten Zellen erhöht werden.
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit LiFePO_4 weisen hohe Leistungsdichten und maximale Lebensdauer- und Sicherheitskenneiwerte auf. Sie stellen somit das ideale Zellsystem für hybrid-elektrische Fahrzeuge dar.
- Die maximale Lebensdauer- und Sicherheitsbewertung neben geringen Materialkosten, sorgen für $\text{TiO}_2/\text{LiFePO}_4$ -basierte Zellen für interessante Eigenschaften für stationäre Applikationen.

Die möglichen Stromkollektoren, Elektrolyte und Forschungsansätze für die Systeme werden in den folgenden Kapiteln dargelegt.

5.6.2.1 Zellen für Batterieelektrische Fahrzeuge

Entsprechend der Prioritäten für elektrochemische Speicher in batterieelektrischen Fahrzeugen (siehe Kapitel 3) ist die Energiedichte neben der Sicherheit, der Lebensdauer, der Leistungsdichte und den Kosten der wichtigste Kennwert. Die vordringlichen Entwicklungsfelder der beiden Si-basierten Systeme 4b) und 4c) sind die Verbesserung der Sicherheit der Si-Anode sowie der Kathodenverbindungen. Dabei stehen die Erhöhung der Starttemperatur und die Reduzierung der Enthalpie für die thermische Reaktion der Anode und der Kathode mit dem Elektrolyten im Vordergrund. Weiterhin ist die Optimierung der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten gegenüber Si und der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathode vordringlich, um die Lebensdauer für die Systeme zu erhöhen. Im Falle der Si-Anode ist dieser Ansatz zudem notwendig, um eine Nanoskalierung zu ermöglichen, welche die Auswirkungen des Volumeneffekts reduziert.

Falls die ersten Ansätze, die geschilderten Herausforderungen für Si zu lösen, nicht auf größer skalierte Systeme übertragbar sind, werden alternativ die Lithiumbatterien mit Graphitelektroden 1b) und 1c) für EVs hervorgehoben. Für diese ist die Stabilisierung der Elektrodenelektrolytgrenzfläche vordringlich, um die Lebensdauer und die Sicherheit zu erhöhen.

Die EV-Zellkonzepte auf Basis des Hochvoltspinells (1c, 4c) benötigen lebensdauer- und sicherheitsoptimierte Elektrolyte mit hohen anodischen Stabilitäten. Dies resultiert zudem aus dem geringen Lithiumdiffusionskoeffizienten von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, der dazu führt, dass die Aktivmaterialpartikel nanodimensioniert werden müssen, um ausreichende Leistungsdichten zu gewährleisten. Ionische Flüssigkeiten und Gele auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel weisen nach Ausschluss von kristallinen Festelektrolyten die höchsten anodischen Stabilitätsfenster der betrachteten Elektrolyte auf. Somit wird diesen das höchste Potential zugeordnet, die Lebensdauer, die Sicherheit und die Leistungsdichte der Kathode zu erhöhen. Die geringe Leistungsdichtebewertung der ionischen Flüssigkeit muss allerdings für eine Applikation in batterieelektrischen Fahrzeugen erhöht werden.

Für die Systeme auf Basis von Kompositkathoden (1b, 4b) sind organische Lösungsmittelgele gut geeignet aufgrund deren hoher Leistungsdichtebewertung, in Kombination mit ausreichenden Sicherheits- und Lebensdauerbewertungen. Da die Kathode ein geringeres Redoxpotential aufweist, ist der Einsatz von hochvoltstabilen ionischen Flüssigkeiten nicht vordringlich. Um die Starttemperaturen der thermischen Zersetzung an der Anode zu erhöhen, ist die Substitution der herkömmlichen Lithiumleitsalze LiPF_6 und LiBF_4 beispielsweise durch Lithiumbis(fluorsulfonyl)imid (LiFSI) oder Lithiumdifluoromonooxalatoborat (LiDFOB) notwendig.

Aufgrund deren hoher elektrischen Leitfähigkeiten, der relativ geringen Kosten und den ausreichenden kathodischen beziehungsweise anodischen elektrochemischen Stabilitätsfenstern sind Cu und Al die einzigen Materialien, die als Anoden- beziehungsweise Kathodenstromkollektor in batterieelektrischen Fahrzeugen eingesetzt werden können.

5.6.2.2 Zellen für hybridelektrische Fahrzeuge

Das Zellsystem 2d) mit Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) und Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ist wegen der hohen Leistungsdichte-, Lebensdauer- und Sicherheitsbewertung der Elektroden am besten für den Einsatz in hybridelektrischen Fahrzeugen geeignet. Die Optimierung der Leistungsdichte und eine Reduzierung der Kosten der Anode sind dabei die vordringlichen Entwicklungsziele. Die flachen Kennlinien beider Halbzellen führen weiterhin zu Problemen

hinsichtlich der Charakterisierung des Ladungszustandes durch die Messung der Zellspannung.

Für Batterien in hybridelektrischen Fahrzeugen wird konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten in Zusammenhang mit ihrer hohen Leistungsdichtebewertung das höchste Potential zugeordnet. Die geringe Lebensdauerbewertung aufgrund der mangelnden elektrochemischen Stabilität fällt für die Kombination aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit dem höchstem Anodenpotential und LiFePO_4 mit einem vergleichsweise geringen Kathodenpotential nicht ins Gewicht. Die Sicherheitsbewertungsfaktoren für beide Elektroden sind maximal. Das führt dazu, dass die Zellsicherheit auch mit den brennbaren, flüchtigen Flüssigelektrolyten ausreichend ist. Wie für batterieelektrische Fahrzeuge ist die Substitution der herkömmlichen Lithiumleitsalze LiPF_6 und LiBF_4 beispielsweise durch LiFSI oder LiDFOB notwendig, um die Starttemperaturen der thermischen Zersetzung an der Anode zu erhöhen.

Wie für die Zellen in batterieelektrischen Fahrzeugen kommt lediglich der Einsatz von Cu und Al als Anoden- und Kathodenstromkollektor in Frage.

5.6.2.3 Zellen für stationäre Applikationen

Die relativ hohen Kosten und geringen Reservenbewertungsfaktoren für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ führen im Gegensatz zur allgemeinen Literaturansicht zu einem Ausschluss des Materials für stationäre Applikationen. Stattdessen wird der Einsatz von TiO_2 als Anode im Zellsystem 3d) mit LiFePO_4 als geeignet für stationäre Batterien bewertet.

Die hohen Lebensdauer- und Sicherheitsbewertungsfaktoren von ionischen Flüssigkeiten sind Faktoren, die für ihre Verwendung in stationären Batteriesystemen sprechen. Aufgrund der geringen Spannung ist ebenfalls der Einsatz konventioneller organischer Lösungsmittelgele oder reiner organischer Lösungsmittel interessant. Diese weisen im Allgemeinen geringere Materialkosten auf.

Neben den konventionellen Stromkollektormaterialien Cu und Al ist die Einführung von Edelstahl (SS304) vorteilhaft, da dieser als bipolarer Kollektor eingesetzt werden kann. Die geringere Leistungsdichtebewertung kann für die betrachteten stationären Systeme vernachlässigt werden (siehe Kapitel 3).

5.6.3 Herleitung von Forschungsschwerpunkten

Auf Grundlage der durchgeführten Analyse der Lithiumbatteriekomponenten können folgende wesentliche Forschungsschwerpunkte abgeleitet werden:

- Die Erhöhung der Batteriespannung durch den Einsatz von Hochvoltkathoden (z.B. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LNMO) erfordert die Entwicklung von hochvoltstabilen Elektrolyten. Wie im Kapitel 5.4 gezeigt, stellen ionische Flüssigkeiten Systeme mit hohen anodischen Stabilitäten dar. Für diese ist die Verbesserung der ionischen Gesamtleitfähigkeit sowie der Transportzahl vordringlich. Die Einführung neuer ionischer Flüssigkeiten oder ionischer Flüssigkeit basierter Gele mit redoxstabilen Polymeren und deren Charakterisierung als Elektrolytsystem mit Lithiumleitsalz ist ein möglicher Ansatz, die Problemstellung zu lösen.
- Die Stabilisierung der Elektrodenelektrolytgrenzfläche könnte einen Ansatz darstellen, die Starttemperatur der thermischen Elektrolytoxidation des Komposits ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$) und für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zu erhöhen. Die Charakterisierung des thermischen Reaktionsverhaltens der geladenen und entladenen (für den Komposit) Elektrodenmaterialien mit unterschiedlichen Elektrolyten steht dabei im Vordergrund.
- Die thermische und elektrochemische Reaktivität der ionischen Flüssigkeiten gegenüber diverser Elektrodenmaterialien ist in der Literatur bislang nur unzureichend charakterisiert und daher ein wichtiger Forschungsschwerpunkt.
- In diesem Zusammenhang ist die notwendige Entwicklung eines Degradationsmodells (elektrochemisch und thermisch) für Elektroden einzuordnen, deren Potential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt.
- Die Optimierung der Leistungsdichte benötigt eine Erhöhung des Li-Diffusionskoeffizienten der Elektrodenmaterialien. Dabei könnten die Kenndaten für LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durch Dotierung beziehungsweise durch Beschichtung mit Leitfähigkeitsadditiven verbessert werden.
- Um Si-Anoden in EV-Batterien nutzen zu können, müssen die Auswirkungen des Volumeneffekts sowie die Leistungsdichte verbessert werden. Die dafür notwendige Nanodimensionierung ist durch die Entwicklung von reduktionsstabilen Elektrolyten, die keine Anoden-SEI bilden, möglich.
- Ein weiterer Ansatz ist die Generierung mechanisch stabiler Komposite. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von Si basierten Intermetalllegierungen (z.B. SiTi oder SiMg), die redoxinaktive Metalle beinhalten, ein interessanter Ansatz.
- Kohlenstoffbasierte Anoden weisen mit konventionellen organischen Elektrolyten geringe Starttemperaturen der thermischen Elektrolytreduktion und eine verstärkte Bildung einer Anoden-SEI auf. Diese Probleme könnten durch die Einführung neuer Lithiumsalze, von Additiven oder reduktionsstabilen Lösungsmitteln gelöst werden.
- Der Ausschluss von Lithiumluftsystemen basiert unter anderem auf der Verwendung von metallischen Lithiumanoden in aktuellen Zellkonzepten. Durch den Bau von entladenen Batterien mit Li_2O_2 könnte dieser Umstand umgangen werden.
- Die Entwicklung eines Elektrolytpumpsystems für Li- O_2 -Batterien ist wichtig, um ausreichende Leistungsdichten zu generieren.
- Die Einführung von Luftsystemen erfordert zudem ausführlichere Aussagen zu der Aufnahme von O_2 , CO_2 und H_2O des Elektrolyten aus der Luft und dessen Stabilität gegenüber den Spezies.
- Zudem ist für Li- O_2 -Batterien die Entwicklung von Elektrolyten vordringlich, die eine erhöhte Stabilität gegenüber Li_2O_2 und den übrigen Li_xO_2 -Verbindungen aufweisen.
- Der Ladungszustand (SoC) von Zellsystemen, deren Elektroden flache Spannungs-kennlinien erkennen lassen, kann mittels der konventionellen Spannungsmessung nur unzureichend charakterisiert werden. Demnach ist die Entwicklung alternativer SoC-Bestimmungsmethoden vordringlich.

- Der Einsatz von Festelektrolyten, der eine signifikante Erhöhung der Zellsicherheit mit sich bringt, wird überwiegend durch den Volumeneffekt der Aktivmaterialien ausgeschlossen. Batteriesysteme mit geringem Volumeneffekten (z.B. 2b) und 3b) in Tabelle 39) stellen folglich eine Plattform dar, Festkörperbatterien auch in größeren Dimensionen zu fertigen.
- Die Entwicklung von Elektrolytschichten mit einem Festkörperelektrolyten, der den Anoden- vom Kathodenraum trennt, ist für Luftsysteme interessant, um den Eintrag von Verunreinigungen in die Anode zu verhindern.
- Der Ladungsübertrag vom Fest- zum Flüssigelektrolyt ist dabei ein Phänomen, das bislang kaum untersucht wurde, jedoch die Leistungsdichte stark begrenzen könnte.

6 Experimentelle Untersuchungen

Auf Grundlage der durchgeführten Bewertung der Lithiumbatteriekomponenten in Kapitel 5 können vordringliche Forschungsschwerpunkte der Zellsysteme abgeleitet werden, die für die Applikationen identifiziert wurden. Diese ergeben sich wie folgt:

- 1) die Entwicklung eines Degradationsmodells für die EV-Elektroden $\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Si und Graphit, deren Potential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt,
- 2) die Verbesserung der ionischen Gesamtleitfähigkeit sowie der Transportzahl von hochvoltstabilen ionischen Flüssigkeiten für die Applikation in EVs und stationären Systemen,
- 3) die Entwicklung alternativer Charakterisierungsmethoden des Ladungszustands (SoC) von Zellsystemen für HEVs und stationäre Anwendungen mit flachen Spannungskennlinien ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und LiFePO_4).

Diese werden in den folgenden Laboruntersuchungen beschrieben.

6.1 Herleitung eines Alterungsmodells für Lithiumionenzellen

Wie im Kapitel 4.3 gezeigt, kann die Degradation von LiBs in die Zunahme des Innenwiderstands SoH_R (Gl. 55) und die Abnahme der Kapazität SoH_Q (Gl. 54) unterteilt werden. Es existieren verschiedene Modelle die kalendarische und zyklische Lebensdauer in LiBs vorherzusagen. Diese können in Modellierungs-^{225, 634} und Materialforschungsansätze⁶³⁵ unterteilt werden, die jeweils durch Lebensdauertests an Labor- oder Realsystemen unterstützt werden²⁰². Im Folgenden wird ein auf diesen Ansätzen basiertes Alterungsmodell für LiBs hergeleitet und für die Beschreibung der Degradation von Lithiumnickelmanganspinellelektroden ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) als Beispiel für Kathodenmaterialien, die Nennspannungen oberhalb von 4,5 V aufweisen, angewandt. Im Gegensatz zu den derzeit in kommerziellen LiBs eingesetzten Kathoden liegen die Potentiale solcher Hochvoltkathoden deutlich außerhalb des anodischen Stabilitätsbereichs von Elektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel (siehe Kapitel 5.4). Daher muss die Bildung von Oberflächenschichten (SEI), die sonst hauptsächlich der Anode zugeschrieben werden, auch für die Degradation der Kathode mit berücksichtigt werden. Das Modell kann ebenfalls verwendet werden, um die anodenlimitierte Alterung durch das Wachstum einer Anoden-SEI zu beschreiben.

6.1.1 Degradation von LiBs

Der Elektrolyt in derzeitigen LiBs ist thermodynamisch instabil gegenüber dem kathodischen Potential an den eingesetzten Graphit-, Silizium-, Zinn- und Lithiumanoden^{416, 495}. Durch die Bildung der Anoden-SEI wird er kinetisch gegen Reduktion stabilisiert (siehe Kapitel 5.2.2). Die Formierung der Schicht erfolgt in den ersten Zyklen³⁹⁴. Während der weiteren Lagerung oder Zyklisierung wurde von verschiedenen Autoren durch die Analyse mittels exakter Bestimmung der coulombschen Effizienz⁶³⁶, Impedanzspektroskopie⁶³⁷⁻⁶³⁸, XPS⁶³⁹ oder in situ AFM⁴⁰² ein Wachstum der Anoden-SEI beobachtet. Die daraus resultierende Abnahme der Kapazität (ΔSoH_Q) und Zunahme des Widerstands (ΔSoH_R) wird weiterhin in vielen Studien als limitierend für die Gesamtdegradation von LiBs beschrieben^{200, 211, 225, 640}. So führten Broussely et al. den Kapazitätsverlust bei der kalendarischen Alterung von LiBs auf die Zunahme der Dicke der Anoden-SEI zurück (Lithiumzellen auf Basis von natürlichen Graphitanoden in Kombination mit LiCoO_2 - oder $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{O}_2$ -Kathoden mit verschiedenen Elektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel, Vinylcarbonat als Additiv und LiPF_6)⁴¹¹. Die Rate der SEI-Bildung (R_i) wurde dabei, entsprechend des Zusammenhangs in Gl. 75, mit der Stoffmenge an immobilisierten Li verknüpft. Auch Ramadass et al. simulierten die

Kapazitätsabnahme von LiBs auf Grundlage der Dicke der SEI-Schicht der kohlenstoff-basierten Anode²⁰⁰.

$$R_f = \frac{dN_{SEI}}{dt} = \frac{k}{Z} = k \frac{A\sigma_{SEI}}{L_0 + N_{SEI}\delta} = \frac{R_{f,0}}{1 + N_{SEI}(\delta/L_0)} \quad \text{Gl. 75}$$

R_f : Rate der SEI-Bildung; N_{SEI} : Verhältnis von immobilisiertem Li und freiem Li;
 k : Ratenkonstante; Z : ohmscher Widerstand der SEI; A : Elektrodenfläche der Anode; σ_{SEI} : spezifische
 Leitfähigkeit der SEI; L_0 : Dicke der SEI zum Zeitpunkt t_0 ; δ : Konstante $\sim V_m$ der SEI.

In einem weiterführenden Ansatz von Yoshida et al. wird die Widerstandszunahme während der kalendarischen Alterung von LiBs durch die Zunahme der Dicke der Anoden-SEI simuliert (Lithiumzellen auf Basis von Graphitanoden in Kombination mit $\text{Li}_{1,1}(\text{Ni}_{0,025}\text{Ti}_{0,025}\text{Mg}_{0,02})\text{Mn}_{1,83}\text{O}_4$ mit einem Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten)⁶³⁹. Der zeitlich abhängige Innenwiderstand der LiB ($R_{ges}(t)$) wird nach Gl. 76 im Allgemeinen von dem Widerstand der SEI ($R_{SEI}(t)$) dominiert. Dieser wird von der Leitfähigkeit (σ_{SEI}), der Fläche (A) und der zeitlich abhängigen Dicke ($L(t)$) der SEI bestimmt.

$$R_{ges}(t) \approx R_{SEI}(t)$$

$$R_{SEI}(t) = \frac{\sigma_{SEI}L(t)}{A} \quad \text{Gl. 76}$$

Beide bekannten Degradationsphänomene, das heißt die Abnahme der Kapazität und die Zunahme des Widerstands, hängen entsprechend der Ergebnisse verschiedener Studien von der Wurzel der Lagerzeit (t_{kal} bei kalendarischer Alterung)²⁰² oder von der Wurzel der durchgesetzten Ladungsmenge bei einer konstanten C_{Rate} (Ah bei zyklischer Alterung)²²⁷ ab. Der Parameter Ah ist unter diesen Umständen proportional zur Lagerzeit. Die Zusammenhänge sind in Gl. 59 und Gl. 68 in Kapitel 4.3 beschrieben. Der wurzelförmige Zusammenhang besteht aufgrund der Limitierung der Degradation durch einen Diffusionsprozess des Elektrolyten durch die bestehende SEI^{200, 215-216, 640}. Auf der Grundlage des Degradationsmodells von Sankarasubramanian et al. diffundiert der organische Elektrolyt durch die bestehende SEI und wird an der Elektrodenoberfläche reduziert, sodass die SEI zur Elektrode hin wächst²²⁵. Auf Grundlage des 1. und 2. Fickschen Gesetzes kann gemäß des Gleichungssystems in Gl. 77 die parabolische Abhängigkeit der SEI-Dicke (L) hergeleitet werden. Daraus resultieren der Zusammenhang des irreversiblen Kapazitätsverlusts (Q_{SEI} , Gl. 78) und des SEI-Widerstands (R_{SEI} , Gl. 79) mit der Zeit. Unter der Annahme, dass SoH_Q und SoH_R durch L limitiert sind, ist auch die Abhängigkeit der beiden Faktoren von der Wurzel der Zeit bewiesen (Wachstumsgesetz nach Tammann)²¹⁵.

$$L^2(t) = kt + B$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{k}{2L} = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{t}} \quad \text{Gl. 77}$$

$$\frac{dL}{dt} \sim I_{SEI}$$

$$Q_{SEI} = I_{SEI}t \quad \text{Gl. 78}$$

$$Q_{SEI} = k' \sqrt{t}$$

$$R_{SEI} \sim L(t)$$

$$R_{SEI} = \sqrt{kt} + \sqrt{B}$$

Gl. 79

B , k , k' : Konstanten; Q_{SEI} : irreversibler Kapazitätsverlust durch SEI-Bildung; I_{SEI} : SEI-Bildungsstrom.
 R_{SEI} : Widerstand der SEI.

6.1.2 Korrelation zwischen SoH_Q und SoH_R

Es existieren verschiedene Studien bezüglich des Degradationsverhaltens von kommerziellen und laborskalierten LiBs, die sowohl den Verlauf der Kapazität (SoH_Q) als auch des Innenwiderstands (SoH_R) in Abhängigkeit von der Lagerzeit (t_{kal} bei kalendarischer Alterung) oder der durchsetzten Ladungsmenge (Ah bei zyklischer Alterung) charakterisieren^{202, 411, 641}. Die Analyse des Zusammenhangs zwischen dem Verlauf beider Kenngrößen wird jedoch in der Regel nicht verfolgt. Wie in Kapitel 4.3 dargestellt, kann die Kapazitätsabnahme (ΔQ) durch Gl. 66 beschrieben werden. Durch Bildung des natürlichen Logarithmus erhält man die Ausdrücke in Gl. 80. Dabei unterscheiden sich die präexponentiellen Konstanten sowie die Werte der Aktivierungsenergien in den arrheniusartigen Zusammenhängen je nachdem ob kalendarisch (Gl. 80-oben, B_Q , $E_{A,Q-kal}$) oder zyklisch (Gl. 80-unten, A_Q , $E_{A,Q-zykl}$) gealtert wird. Die Exponenten z stellen Ratenkonstanten der Degradationsreaktion dar. Sie hängen von der Zellchemie ab und sind weitgehend unabhängig von der Temperatur und dem SoC. Es wird ein näherungsweise parabolischer Zusammenhang ($z \approx 0,5$) zwischen t beziehungsweise Ah und der Kapazitätsabnahme in LiBs (SoH_Q , SoH_R) gefunden²⁰². Weiterhin besteht eine starke Abhängigkeit von der Bauform der Zellen und weiterer Faktoren, die ausführlicher im Kapitel 4.3 beschrieben sind.

$$\ln \Delta Q = \ln(B_Q) - \frac{E_{A,Q-kal}}{RT} + z \ln(t)$$

Gl. 80

$$\ln \Delta Q = \ln(A_Q) - \frac{E_{A,Q-zykl}}{RT} + z \ln(Ah)$$

Entsprechend können die Zusammenhänge für den Verlauf von SoH_R für die kalendarische oder zyklische Alterung beschrieben werden (Gl. 81). Wie für die Beschreibung der Kapazitätsabnahme werden in den arrheniusartigen Zusammenhängen verschiedene präexponentielle Konstanten und Aktivierungsenergien angenommen je nachdem ob kalendarisch (Gl. 81-oben, B_R , $E_{A,R-kal}$) oder zyklisch (Gl. 81-unten, A_R , $E_{A,R-zykl}$) gealtert wird. Die Ratenkonstante c ist entsprechend des parabolischen Wachstumsgesetzes in der Regel mit einem Wert von $c = 0,5$ belegt.

$$\ln \Delta R = \ln(B_R) - \frac{E_{A,R-kal}}{RT} + c \ln(t)$$

Gl. 81

$$\ln \Delta R = \ln(A_R) - \frac{E_{A,R-zykl}}{RT} + c \ln(Ah)$$

6.1.2.1 Exponenten für ΔQ und ΔR

Abbildung 169 skizziert den Verlauf des Kapazitätsverlusts in Abhängigkeit von der Lagerzeit für die Studie zum kalendarischen Degradationsverhalten von $LiCoO_2$ /Graphit-Vollzellen mit einem organischen $LiPF_6$ basierten Elektrolyten von Broussely et al.⁴¹¹. Es ergibt sich gemäß Gl. 80 ein Wert für z von etwa 0,5. Der wurzelförmige Zusammenhang bestätigt die

Ergebnisse der Literaturanalyse in Kapitel 6.1.1, in der eine Limitierung der Degradation durch die Diffusion des Elektrolyten durch die Anoden-SEI identifiziert wurde.

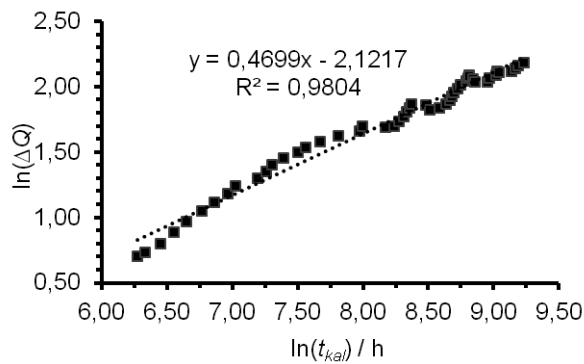


Abbildung 169: Auftragung des Kapazitätsverlusts gegen die Lagerzeit auf Grundlage der Ergebnisse zur kalendarischen Alterung von LiCoO₂/Graphit-Vollzellen mit einem organischen LiPF₆ basierten Elektrolyten bei 40 °C⁴¹¹.

Die Exponenten der Lagerzeit oder der Ladungsmenge für den Kapazitätsverlauf (Gl. 80) und die Entwicklung des Widerstands (Gl. 81) der analysierten Studien sind in Tabelle 40 aufgestellt. Es wird deutlich, dass der Verlauf der Degradation nicht durchgehend mit der Wurzelfunktion beschrieben werden kann. Die Exponenten *z* für die Kapazitätsabnahme beziehungsweise *c* für die Widerstandszunahme nehmen Werte zwischen 0,42 und 1 an, sodass auch teilweise lineare Zusammenhänge gefunden werden. Die Werte von *c* und *z* für ein Alterungsexperiment weisen in der Regel geringe Abweichungen voneinander auf. Dies gilt für die kalendarischen Degradationsstudien mit Ausnahme der maximalen Lager-temperaturen (60 °C). Diese zeigen, ebenso wie die zyklische Alterungsstudie einen signifikanten Unterschied zwischen *c* und *z*.

Tabelle 40: Fitparameter für den Verlauf von *SoH_Q* und *SoH_R* aus verschiedenen Alterungsstudien für die Funktionen in Gl. 80 und Gl. 81

Studie	Parameter	<i>z</i> [Δ <i>Q</i>]	<i>R</i> ²	<i>c</i> [Δ <i>R</i>]	<i>R</i> ²
kalendarisch, LiCoO ₂ /Graphit-Vollzellen, organisches Lösungsmittel, LiPF ₆ ⁴¹¹	15 °C	0,66	0,94	0,56 ^a	0,86
	30 °C	0,58	0,92	0,42	0,84
	40 °C	0,47	0,98	0,72	0,93
	60 °C	0,92	0,86	0,47	0,88
kalendarisch, LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ /Graphit- Vollzellen, organisches Lösungsmittel, LiPF ₆ , 60 % SoC ²⁰²	30 °C	0,76	0,99	0,65	0,92
	40 °C	0,94	0,99	0,94	0,93
	50 °C	0,98	1	0,98	0,99
	60 °C	0,63	0,99	1,0	0,99
Zyklisch, LiCoO ₂ /Graphit- Vollzellen mit organischen Elektrolyten ⁶⁴¹		0,48	0,93	0,97	0,98

Nach den im Kapitel 6.1.1 vorgestellten Degradationsmodellen für LiBs sollten die Exponenten durchweg gleich sein und 0,5 betragen (*c* = *z* = 0,5). Die Ursachen für diese

Abweichung sind zusätzliche Einflüsse auf die Degradation in LiBs wie die Kathodendegradation oder mechanische Effekte (siehe auch Kapitel 4.3). Darüber hinaus finden bei Temperaturen oberhalb von 60 °C verstärkte, thermisch induzierte Zersetzungsreaktionen im Elektrolyten statt⁵³⁴. Diese beschleunigen den Degradationsprozess und führen zu weiteren Degradationsmechanismen (siehe Kapitel 4.4 und 4.3). Darauf kann wahrscheinlich die Abweichung der Exponenten untereinander bei den maximalen Lager-temperaturen zurückgeführt werden.

Wie bei der Analyse der kalendarischen Alterungsstudie von Liaw et al. an $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem Ethylencarbonat/ Ethylmethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten deutlich wird, hängt der Widerstand neben der Lagerzeit vom Ladungszustand, bei dem er charakterisiert wird, ab⁶⁴². Dies kann nach Wang oder Dokko et al. durch die SoC-abhängigen Bulkwiderstände der Elektrodenmaterialien erklärt werden^{102, 104}. Die Widerstandsanteile des Elektrolyten und der SEI sind dagegen unabhängig vom SoC⁶⁴³. Wie in Abbildung 170 verdeutlicht, ist infolgedessen der Verlauf von SoH_R abhängig vom SoC, bei dem er charakterisiert wird. Dieser Effekt liefert eine zusätzliche Erklärungsmöglichkeit für die Abweichungen der Exponenten vom vorhergesagten Verhalten.

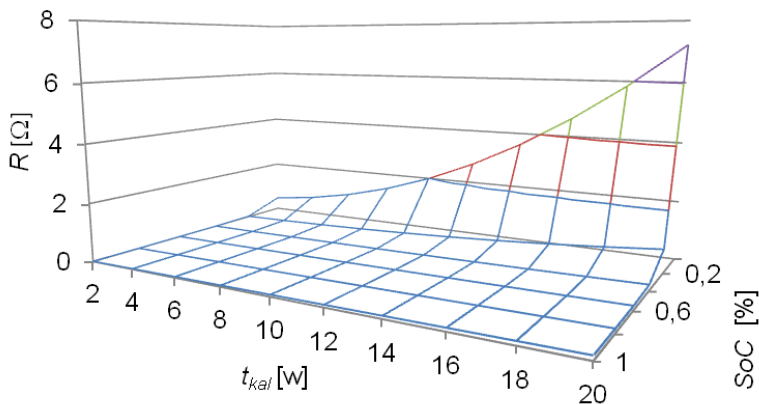


Abbildung 170: Entwicklung des Gesamtwiderstandes in Abhängigkeit von der Lagerzeit und des SoC, bei dem der Widerstand ermittelt wird, für die kalendarische Alterung von $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem Ethylencarbonat/ Ethylmethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten⁶⁴².

6.1.2.2 Lineare Korrelation zwischen SoH_R und SoH_Q

Für die betrachteten Degradationsstudien ergibt sich, wie in Abbildung 171 veranschaulicht, eine lineare Korrelation zwischen SoH_R und SoH_Q . Dabei werden Werte zueinander gehörender Werte der beiden Größen für unterschiedliche Lagerzeiten (kalendarische Studien) beziehungsweise unterschiedliche durchgesetzte Ladungsmengen (zyklische Studie) gegeneinander aufgetragen. Die Studien wurden für unterschiedliche Zellchemien und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die Steigung sowie die Güte der Ausgleichsgeraden ist dabei unabhängig davon, ob es sich, wie bei der Alterung von $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ - (blaue Linie)⁴¹¹ oder $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Graphit}$ -Zellen (schwarze Linie)²⁰², um eine kalendarische Degradation handelt oder ob die Zellen zyklisch gealtert werden ($\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ -Zellen, rote Linie)⁶⁴¹. Dieser Zusammenhang wird darauf zurückgeführt, dass sowohl die Kapazitätsabnahme als auch die Widerstandszunahme in den Zellen durch denselben Degradationsprozess verursacht werden. Im

Zusammenhang mit den literaturbekannten Degradationsmodellen (Kapitel 6.1.1) und den in Kapitel 6.1.2.1 ermittelten Exponenten für ΔQ und ΔR , limitiert die Diffusion des Lösungsmittels durch die Anoden-SEI und die anschließende Reduktion an der Anode die Gesamtdegradation in den Zellen.

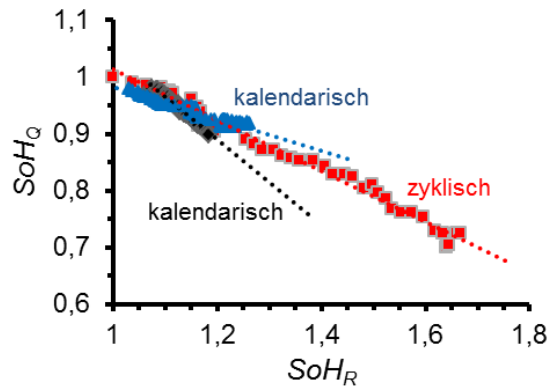


Abbildung 171: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die kalendarische Alterung von $LiCoO_2$ /Graphit- (40 °C, blaue Linie)⁴¹¹ und $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ /Graphit-Vollzellen mit organischen Elektrolyten (40 °C, schwarze Linie)²⁰² sowie für die zyklische Alterung von $LiCoO_2$ /Graphit-Vollzellen mit organischen Elektrolyten⁶⁴¹.

Ein ähnlicher Zusammenhang wurde bislang für Pb-Säurebatterien⁶⁴⁴ und VRLA-Batterien (engl.: Valve Regulated Lead Acid Batteries)⁶⁴⁵⁻⁶⁴⁶ gezeigt. Für die Degradation von LiBs fanden verschiedene Autoren einen Zusammenhang zwischen den beiden Faktoren:

- Wright et al. identifizierten eine polynomische Korrelation zwischen der Leistungs- und der Kapazitätsabnahme⁶⁴⁷,
- Ramadass und Inoue et al. fanden eine Korrelation zwischen Widerstandszunahme und Kapazitätsabnahme²⁰⁰,
- Ning et al. berücksichtigten die Zunahme des Innenwiderstands und die Abnahme der Kapazität durch die Bildung von Oberflächenschichten auf der Anode¹²⁰,
- Dubarry et al. führten die Abnahme der Peakleistungsfähigkeit und der Kapazität auf dieselben Degradationsprozesse zurück^{201, 648}.

Der entsprechende Zusammenhang der kalendarischen Alterungsstudien ist für die verschiedenen Temperaturen in Abbildung 172 dargestellt. Demnach ändert sich der SoH_R - SoH_Q -Zusammenhang für beide Studien erst ab einer Temperatur von 60 °C signifikant. Im Falle der Alterung der $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ /Graphit-Vollzellen (Abbildung 172, oben) wird eine Abflachung der Funktion und somit die gegenüber den geringeren Temperaturen verstärkte Zunahme von SoH_R beobachtet. Die $LiCoO_2$ /Graphit-Vollzellen (Abbildung 172, unten) zeigen im Gegensatz dazu einen, im Vergleich zu den übrigen Temperaturen, steileren Verlauf bei 60 °C. Dies resultiert aus der verstärkten Abnahme von SoH_Q . Dennoch wird ein eindeutiger, genereller Zusammenhang zwischen SoH_R und SoH_Q identifiziert.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang zu den im Kapitel 4.4 und 4.3 dargelegten Mechanismen zum Abbau des $LiPF_6$ -Leitsalzes in organischen Lösungsmitttelektrolyten, welche die Degradation in LiBs beschleunigen (siehe auch Kapitel 6.1.2.1)²¹⁷⁻²¹⁸. Die verstärkte Zunahme des Widerstands bei erhöhter Temperatur (Abbildung 172, oben) kann durch die Bildung von zusätzlichen Oberflächenschichten durch die Reaktion mit freiem HF an der Anode oder an der Kathode erklärt werden. Die verstärkte Abnahme von SoH_Q bei erhöhter Temperatur (Abbildung 172, unten) kann durch die Auflösung von Oberflächenschichten an Anode und Kathode oder der Degradation der $LiCoO_2$ -Kathode bedingt sein.

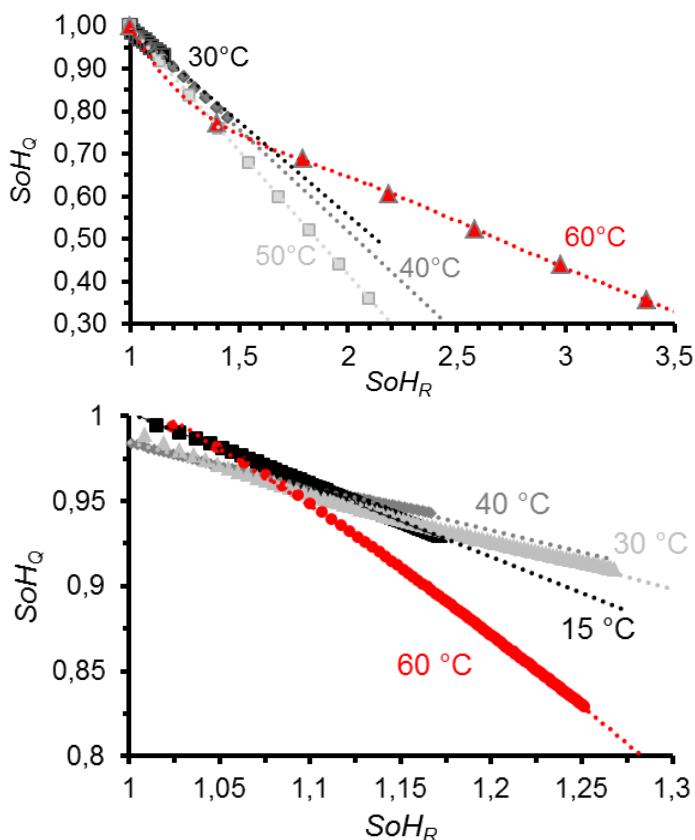


Abbildung 172: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die kalendarische Alterung in Abhängigkeit von der Temperatur: Oben: 18650-LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂/Graphit-Vollzellen mit einem organischen Elektrolyten mit 1,2 Ah bei 30 °C (schwarze Linie), 40 °C (dunkelgraue Linie), 50 °C (hellgraue Linie) und 60 °C (rote Linie)²⁰²; Unten: von LiCoO₂/Graphit-Vollzellen mit einem organischen Elektrolyten bei 15 °C (schwarze Linie), 30 °C (dunkelgraue Linie), 40 °C (hellgraue Linie) und 60 °C (rote Linie)⁴¹¹.

6.1.2.3 Abweichung von der linearen Korrelation

Für Systeme, in denen neben der Bildung der Anoden-SEI andere Effekte für die Degradation dominierend sind, wird eine abweichende Korrelation gefunden. Abbildung 173 skizziert den Zusammenhang zwischen SoH_Q und SoH_R für die kalendarische Alterung von LiMn₂O₄/Graphit-Vollzellen mit einem Polymerfestelektrolyten (schwarze Linie)⁶⁴⁹ und einem organischen Lösungsmitelektrolyten (graue Linie)⁶³⁹. Für die Studie mit dem Polymerfestelektrolyten wird ein nichtlinearer Zusammenhang gefunden. Dabei nimmt der Widerstand in einem größeren Maße zu als die Kapazität abnimmt. Für die Alterung der Zellen mit einem organischen Lösungsmitelektrolyten wird ebenfalls eine nichtlineare Funktion erhalten, wobei für diesen Fall die Abnahme von SoH_Q im Vergleich zur Zunahme von SoH_R höher ausfällt.

Die Abweichung vom linearen Zusammenhang für den Polymerfestelektrolyten wird darauf zurückgeführt, dass bei Lagerung die Erhöhung des Kontaktwiderstandes zwischen Elektroden und Elektrolyt und innerhalb der Elektrodenkomposite dominierend für die Gesamtdegradation der Zellen ist (siehe Kapitel 4.3.7). Dies führt zu der verstärkten Zunahme von SoH_R . Der Degradationsprozess sowie der eingesetzte Elektrolyt sind in der Alterungsstudie nicht näher verifiziert. Wie in der Bewertung von Polymerfestelektrolyten

beschrieben (siehe Kapitel 5.4.4), beträgt deren anodische Stabilität gegenüber Oxidation zwischen $\varphi_{ox} = 3,8$ und $4,75$ V. Die kalendarische Alterungsstudie wurde bei einem SoC von 100 % durchgeführt, sodass das Kathodenpotential mit $4,2$ V (siehe Kapitel 5.1.8) oberhalb des Stabilitätsfensters vieler Polymerfestelektrolyte liegt. Eine mögliche Ursache für die überproportionale Zunahme des Innenwiderstandes ist somit die Entstehung und das Wachstum von Oberflächenschichten auf der Kathode. Die entstehenden Übergangswiderstände haben wesentlich höhere Auswirkungen auf Festkörperbatterien als auf LiBs auf Basis von Flüssigelektrolyten.

Im Gegensatz dazu ist für die Zyklierung von Lithiummanganspinellkathoden in Elektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel mit einem LiPF_6 -Leitsalz die Auflösung von Mn^{II} dominierend für die Gesamtdegradation der Zellen (siehe Kapitel 5.1.8)³⁵⁹. Dies führt zu der verstärkten Abnahme von SoH_Q .

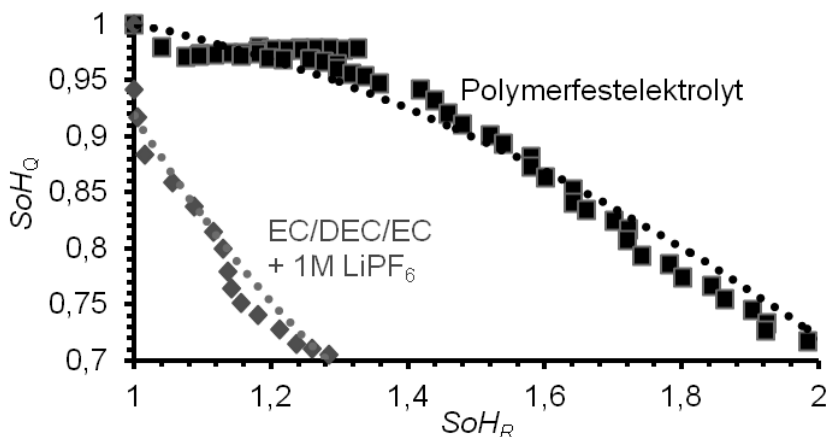


Abbildung 173: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die kalendarische Alterung von LiMn_2O_4 /Graphit-Vollzellen mit einem Polymerfestelektrolyt (schwarze Linie)⁶⁴⁹ und einem organischen Lösungsmitelektrolyten (graue Linie)⁶³⁹.

6.1.3 Alterung von Lithiumnickelmanganspinellkathoden ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$)

Um das Alterungsverhalten von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zu charakterisieren, wurden $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kompositkathoden in Lithiumhalbzellen und Vollzellen mit natürlichen Graphitanoden zyklisiert. Dabei kam ein auch in kommerziellen LiBs verwendeter Elektrolyt auf Basis organischer Lösungsmittel mit LiPF_6 -Leitsalz zum Einsatz. Auf der Grundlage der Alterung des Spinells bei zyklischer Belastung wird ein Degradationsmodell für Hochvoltkathoden in den derzeitigen eingesetzten Elektrolytsystemen entwickelt.

6.1.3.1 Experimentelle Durchführung

Die Elektrodenpräparation erfolgte mittels herkömmlicher Nassfilmtchniken. Die Kathodenkomposite wurden durch Dispergieren von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Pulver (80 m-%, Sigma Aldrich), SuperP-Leitfähigkeitsadditiv (10 m-%, Timcal) und Polyvinylidenfluoridbinder PVdF (10 m-%, 761A Kynar) in wasserfreiem N-Methylpyrrolidon (NMP, ~70 m-%, Sigma Aldrich) und anschließendem Rakeln auf Al-Folien erhalten. Vor der Dispergierung wurden $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Pulver und SuperP-Leitfähigkeitsadditiv vermischt und durch Rühren bei Raumtemperatur in die PVdF-NMP-Lösung eingebracht. Nach vollständiger Homogenisierung erfolgte der Dispergierprozess mit einem Ultratorax bei 5.000 U/min für 1 h. Die Dispersionen wurden mit Hilfe eines automatischen Filmapplicators von Sheen mit einer Nassfilmdicke von $320 \mu\text{m}$ auf Al-Folien aufgetragen. Die Folien wurden unmittelbar vorher in

einer 0,5 molaren, wässrigen KOH-Lösung bei 40 °C für 30 s behandelt, mit destilliertem Wasser und Aceton abgespült und für etwa 10 min bei 80 °C im Trockenschrank ausgelagert. Die Belegung beträgt etwa $4,2 \pm 0,25 \text{ mg/cm}^2$ nach der Trocknung der gerakelten Folien bei 80 °C im Trockenschrank für 12 h. Um die Elektroden wasser- und luftfrei zu präparieren, wurden sie nach dem Stanzen mit Hilfe eines Locheisens bei 90 °C am Feinvakuum ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) mittels eines Trockenrohrs (Büchi) für etwa 12 h getrocknet. Anschließend wurden sie in der Glovebox unter Ar-Atmosphäre eingelagert.

Die Herstellung der Graphitanoden erfolgte mit einer Mischung aus natürlichem T44-Graphit (80 m-%, Timcal), SuperP-Leitfähigkeitsadditiv (10 m-%, Timcal) und PVdF-Binder (10 m-%, 761A Kynar) in NMP ($\sim 70 \text{ m-%}$, Sigma Aldrich). Dispergiert wurde mit einem Ultratorax bei 5.000 U/min für 1 h. Der Rakelprozess erfolgte mit einem Rakelspalt von 240 μm auf, mit Wasser und Ethanol behandelten Cu-Folien. Nach der Trocknung der gerakelten Folien bei 80 °C im Trockenschrank für 12 h beträgt die Belegung etwa $2,6 \pm 0,5 \text{ mg/cm}^2$. Anschließend wurden die Elektroden gestanzt, bei 90 °C am Feinvakuum ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) für etwa 12 h getrocknet und in der Glovebox unter Ar-Atmosphäre eingelagert.

Die Zyklientests wurden in Drei- und Zweielektrodenzellen durchgeführt. Dabei kamen Swagelokzellen (Eigenkonstruktion) und kommerzielle EL-Zellen als Dreielektrodenzellen zum Einsatz. Für diese wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 und 16 mm verwendet. Der Zellbau erfolgte in der Glovebox. Als Zweielektrodenzellen wurden kommerzielle Knopfzellen (Hoisen) zum einmaligen Gebrauch in Verbindung mit Elektroden eines Durchmessers von 10 mm verwendet. Die Rohlinge wurden nach der Assemblierung im Trockenraum (Taupunkt $\approx -50^\circ\text{C}$) mit einer automatischen Pressmaschine bei einem Anpressdruck von 5 bar für 30 s gepresst. Die Testzellen bestehen durchweg aus VA-Edelstahl.

Der Zellbau erfolgte mit metallischem Lithium als Referenzelektrode und Anode oder mit den hergestellten Graphitkompositen als Anode. Es wurden Glasfaserseparatoren der Firma Whatman eingesetzt. Diese wurden mittels Locheisen mit Durchmessern, welche die der Elektroden um 2 mm überstiegen, ausgestanzt. Es kam ein vorgemischter Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M (LP30, $c(\text{H}_2\text{O}) < 20 \text{ ppm}$, Merck) zum Einsatz. Die Swagelok- EL- und Knopfzellen wurden mit $120 \mu\text{L/cm}^2$ Elektrolyt gefüllt. Die Vollzellen wurden kathodenlimitiert assembliert, so dass bei Überladung keine Lithiumabscheidung auf der Anode einsetzen konnte.

Die Zyklisierung wurde an einem Maccor-Mehrkanalzyklisierer bei 20 °C durchgeführt. Die Zyklisierung besteht aus drei Phasen:

- 1) der Wartephase von 8 bis 16 h, um die vollständige Benetzung der Elektroden mit dem Elektrolyten zu gewährleisten,
- 2) der Formierungsphase, in der die Oberflächenschichten auf den Elektroden gebildet werden,
- 3) der Zyklisierungsphase der Zellen.

Die Formierungsphase wurde mit 0,1 C mit Spannungsgrenzen zwischen 3,5 und 5 V für die Halbzellen und zwischen 2 und 4,95 V für die Vollzellen in drei Zyklen durchgeführt. Die Ladephase enthielt jeweils eine Konstantspannungsphase (Endkriterien: von 0,02 C oder 1 h) nach der Konstantstromphase. Die Zyklisierung wurde mit einer C_{Rate} von 1 und 0,5 C mit denselben Spannungsgrenzen wie für die Formierungsphase durchgeführt. Die Ladephase enthielt ebenfalls eine Konstantspannungsphase (Endkriterien: von 0,02 C oder 1 h). Zusätzlich wurden im Falle einer Entladerate von 1 C regelmäßige C-Raten-Tests durchgeführt, die für die Degradation als vernachlässigbar angesehen werden und nicht tiefergehend in die Auswertung mit aufgenommen werden. Für die Dreielektrodenzellen wurden regelmäßig Impedanzspektren an einem Solarthron-Frequenzanalyser aufgenommen. Der Frequenzbereich wurde zwischen 0,1 mHz und 100 kHz mit einer

Spannungsamplitude von 10 mV (rms) gewählt. Der Ladungszustand der Zellen wurde mittels einer Konstantspannungsphase (Endkriterien: von 0,02 C oder 1 h) auf 3,5 V eingestellt. Es wurden für jeden Zelltest jeweils drei Wiederholungsmessungen durchgeführt.

6.1.3.2 Ergebnisse des Degradationsexperiments

Es wurden sowohl Li-Halbzellen als auch Vollzellen mit Graphitanoden in Zwei- und Dreielektrodenanordnung zyklisiert. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung dargelegt.

6.1.3.2.1 Zyklisierung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ /Li-Halbzellen

Die Formierungsphase der Zyklisierung dient zur Ausbildung von Oberflächenschichten auf den Elektroden. Wie im Kapitel 5.2.1 beschrieben, hat dies eine Abnahme der Kapazität der LiB zur Folge³⁹⁵⁻³⁹⁶. Da in den Halbzellen mit Li die Kapazität der Anode nicht begrenzt ist, kann der Kapazitätsverlust vollständig der Degradation der Kathode zugeschrieben werden. Auch der Einfluss eines durch die Bildung von Oberflächenschichten erhöhten Widerstands auf die Kapazität kann aufgrund der geringen C_{Rate} in der Formierungsphase (0,1 C) ausgeschlossen werden.

Die Kennlinie des ersten Zyklus ist in Abbildung 174 aufgetragen. Die spezifische Kapazität (Q_m) ist dabei die auf die Masse des Aktivmaterials bezogene Ladungsmenge. Demnach beträgt der coulombsche Wirkungsgrad im ersten Zyklus etwa $\eta_{Ah} = 70 \%$.

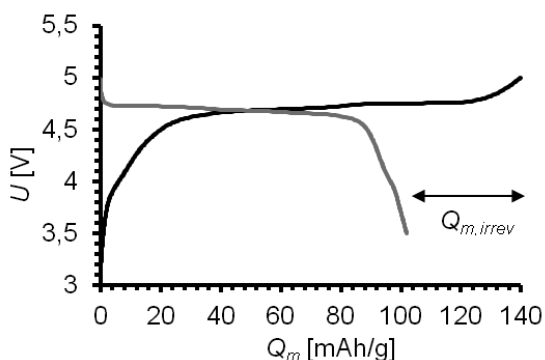


Abbildung 174: Kennlinie des ersten Formierungszyklus für eine $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ /Li-Halbzelle bei 0,1 C zwischen 3,5 und 5 V.

Der Wert stimmt näherungsweise mit dem von Jo et al. berichteten Wert für nanoskalare Aktivmaterialpartikel von $\eta_{Ah} = 65 \%$ überein⁶⁵⁰. Diese führten den irreversiblen Kapazitätsverlust in den ersten Zyklen auf die Bildung einer Oberflächenschicht, gebildet durch die Oxidation des Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiBF_4 basierten Elektrolyten, zurück. Der höhere Wert des charakterisierten Materials kann, wie für Graphitanoden⁴¹⁵, mit der verringerten Oberfläche erklärt werden. Diese resultiert aus dem im Vergleich zu den Nanopartikeln von Jo et al., geringeren BET-Oberfläche des charakterisierten Materials. Die spezifische Referenzkapazität, auf die der Wert für SoH_Q bezogen wird, beträgt somit $Q_m^0 = 100 \text{ mAh/g}$. Diese ist deutlich geringer als die theoretische, spezifische Kapazität des Materials ($Q_m = 147 \text{ mAh/g}$, siehe Kapitel 5.1). Der erhaltene Wert stimmt näherungsweise mit der von Jo et al. publizierten spezifischen Kapazität von $Q_m \approx 100 \text{ mAh/g}$ bei 1 C für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Partikel, die in einer Sol-Gel-Reaktion synthetisiert wurden, überein⁶⁵⁰. Er ist jedoch geringer als die von anderen Gruppen dargestellten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Materialien, die üblicherweise spezifische Kapazitäten von $Q_m \approx 120 \text{ mAh/g}$ bei 1 C aufweisen^{371, 651-652}.

In der Literatur sind unterschiedliche Strukturen für das Aktivmaterial gefunden worden. So wiesen verschiedene Gruppen die Redoxaktivität der geordneten $P4_332$ -Struktur³⁷¹ und der ungeordneten $Fd\bar{3}m$ -Struktur nach^{103, 653-654}. Die ungeordnete Struktur hat einen höheren mittleren Lithiumdiffusionskoeffizienten als das Material mit der geordneten Struktur⁶⁵⁵. Zudem weist erstere einen einstufigen Phasenwechsel beim Lithiierungsprozess auf, während letztere einen zweistufigen Phasenwechsel eingeht. Außerdem werden in Materialien mit einem großen Sauerstoffmangel ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$) die Mn^{IV} -äquivalente im Spannungsbereich zwischen 3,5 und 4,5 V teilweise zu Mn^{III} reduziert⁶⁵⁵⁻⁶⁵⁶. Dadurch muss der zusätzliche Degradationsmechanismus der Mn^{II} -Auflösung im Elektrolyten für die Gesamtdegradation des Materials beachtet werden (siehe auch Kapitel 5.1.8)⁶⁵⁷.

Abbildung 175 enthält die Auftragung der differentiellen Kapazität ($\Delta Q/\Delta U$) der charakterisierten Li-Halbzellen in Abhängigkeit von der Zellspannung im 2. Zyklus der Formierungsphase bei 0,1 C. Demnach werden im Spannungsbereich zwischen 3,5 und 4,5 V keine zusätzlichen Peaks beobachtet, die für die Redoxaktivität von Mn^{IV} sprechen würden. Der Einfluss der Manganauflösung im Elektrolyten kann im vorliegenden Spannungsbereich somit vernachlässigt werden. Der Verlauf der differentiellen Kapazität stimmt weiterhin gut mit dem Material mit einer ungeordneten $Fd\bar{3}m$ -Spinellstruktur überein⁶⁵³.

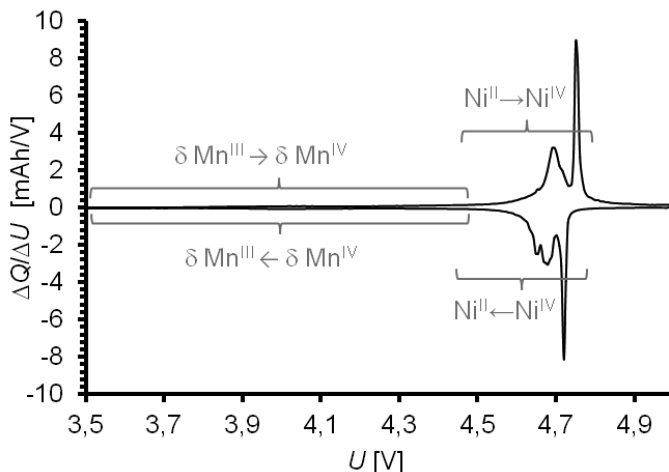


Abbildung 175: Differentielle Kapazität für die Ladung und Entladung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzelle im 2. Zyklus der Formierungsphase bei 0,1 C.

Die Abnahme der spezifischen Kapazität während der Zyklierung der Halbzellen ist in Abbildung 176 aufgetragen (schwarze Linie). Der coulombsche Wirkungsgrad (graue Linie) beträgt demnach im Mittel etwa $\eta_{\text{Ah}} = 99,1\%$, abgesehen von den für die Degradation der Zellen vernachlässigbaren C_{Rate} -Tests. Er zeigt eine deutliche Zunahme vom 3. zum 4. Zyklus, die wahrscheinlich auf den Wechsel der C_{Rate} zwischen der Formierungs- und der Zyklierungsphase zurückzuführen ist. Das Lebensendekriterium bezüglich der Kapazität (EoL_Q) von $\text{SoH}_Q = 80\%$ wird nach etwa 300 Zyklen erreicht. Somit zeigt das Material in dem verwendeten Elektrolytsystem eine Degradationsrate, die deutlich oberhalb von Kathodenmaterialien mit geringeren Nennspannungen liegt. So wurde beispielsweise in zyklischen Lebensdauertests in Li-Halbzellen auf Basis herkömmlicher organischer Lösungsmittel mit LiCoO_2 ³⁰⁸, LiMnO_2 ³⁴² oder $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ -Kathoden⁶⁵⁸ eine zyklische Lebensdauer bei Raumtemperatur und 1 C von 160, 300 oder 100 Zyklen ohne eine signifikante Degradation nachgewiesen. Der coulombsche Wirkungsgrad solcher Systeme ($\eta_{\text{Ah}} > 99,9\%$) ist weiterhin eindeutig erhöht^{397, 658}.

Die natürlichen Logarithmen des Kapazitätsverlusts und der kumulierten Lager- und Zykluszeit der zyklischen Alterung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen, gemäß des Zusammenhangs in Gl. 80 ist in Abbildung 177 gegeneinander aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung von $z = 0,55$ für eine Entladerate von 1 C (rote Linie) und $z = 0,77$ für eine Entladerate von 1/2 C (schwarze Linie). Es kann folglich eine annähernd wurzelförmige Abhängigkeit für ΔQ von der Zeit abgeleitet werden. Demnach ist die Degradation von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen, wie für Systeme deren Degradation durch das Wachstum einer Anoden-SEI dominiert wird (siehe Kapitel 6.1.1), durch einen diffusionslimitierten Prozess bestimmt.

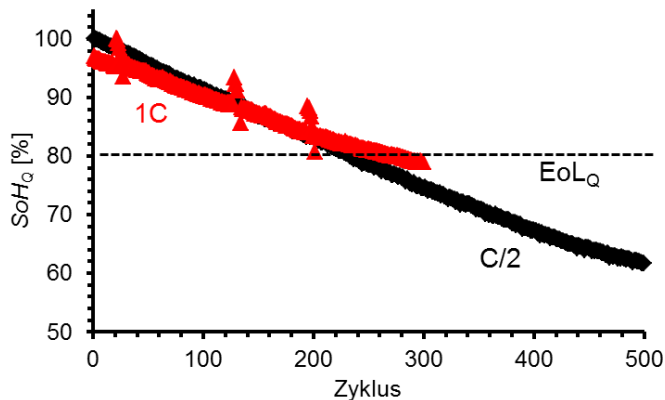


Abbildung 176: Verlauf von SoH_Q für eine Entladerate von C/2 (schwarze Linie) und 1C (rote Linie) in Abhängigkeit von dem durchlaufenen Zyklus für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen.

Die differentielle Kapazität in Abhängigkeit von den durchlaufenen Nennkapazitätsdurchsätzen ist in Abbildung 178 aufgetragen. Die Peakintegrale, die nach Kim et al. dem Oxidationswechsel von $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ zugeschrieben werden können⁶⁵⁵, nehmen demzufolge im Betrag ab. Weiterhin findet eine Verschiebung der Peakmaxima hin zu höheren beziehungsweise geringeren Potentialen bei der Ladung (positives $\Delta Q/\Delta U$ -Signal) beziehungsweise Entladung (negatives $\Delta Q/\Delta U$ -Signal) statt. Die Abnahme des Peakintegrals ist nach Dubarry et al. durch die Kapazitätsabnahme bedingt, während die Verschiebung der Peakpositionen durch einen zunehmenden ohmschen Widerstand (IR-drop) des Systems erklärt werden kann⁶³⁵.

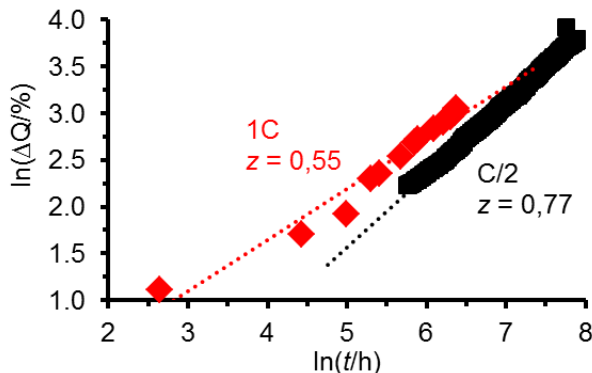


Abbildung 177: Natürlicher Logarithmus des Kapazitätsverlusts in Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus der Zeit, entsprechend des Ausdrucks in Gl. 80 für die zyklischen Degradationsexperimente an $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen mit unterschiedlichen Entladeraten.

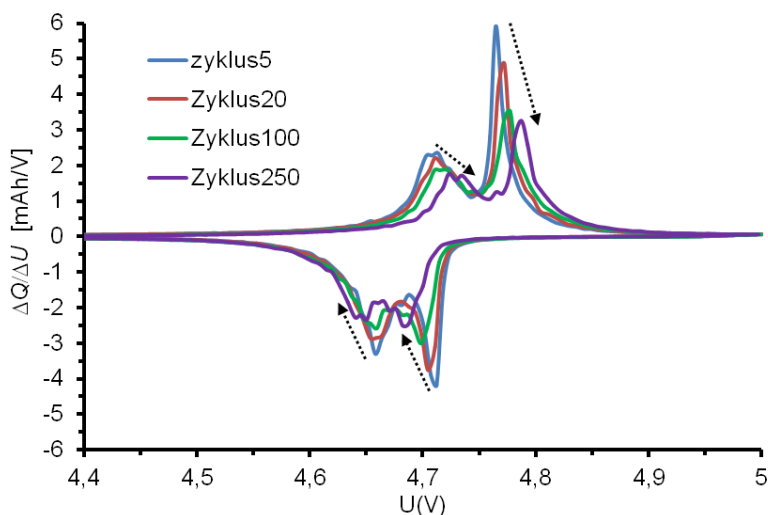


Abbildung 178: Ausschnitt der differentiellen Kapazität für die Ladung und Entladung der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzelle in Abhängigkeit von den durchlaufenen Nennkapazitätsdurchsätzen bei 1C.

Eine ausführlichere Analyse der Widerstandsentwicklung erfolgte mittels der Aufnahme von Impedanzspektren. Diese sind in Abbildung 179-unten nach verschiedenen Nennkapazitätsdurchsätzen veranschaulicht. Die Auswertung wurde nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 179-oben durchgeführt. Dieses wurde auf Basis eines von Mohamedi et al. etablierten Modells für $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen mit Li-Referenzelektrode mit einem vergleichbaren Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiBF_4 -Elektrolytsystem entwickelt¹⁰⁸.

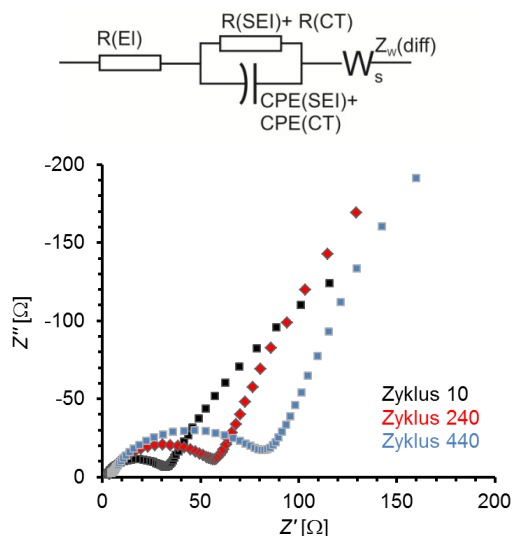


Abbildung 179: oben: Ersatzschaltbild für die Auswertung der Impedanzspektren der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen unter Berücksichtigung des Elektrolytwiderstands $R(\text{EI})$; von Oberflächenschichten $R(\text{SL})$, $C(\text{SL})$; des Ladungstransfers $R(\text{CT})$, $C(\text{CT})$ und der Diffusion in der Elektrode $Z_w(\text{Diff})$. Unten: Impedanzspektren für die $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen für verschiedene Nennkapazitätsdurchsätze für eine Entladerate von C/2.

Mohamedi et al. zerlegen den Gesamtwiderstand des Systems in die Anteile: des Elektrolyten $R(\text{EI})$, dem Beitrag einer Oberflächenschicht (engl.: solid electrolyte interface) $R(\text{SEI})$, $C(\text{SEI})$, dem Beitrag des Ladungstransfers (engl.: charge transfer) $R(\text{CT})$,

CPE(CT), der Diffusion in der Elektrode $Zw(\text{Diff})$ sowie der Pseudokapazität CPE(L) für ein nichtideales Verhalten⁶⁵⁹. Das vereinfachte Modell wird verwendet, da der Ladungstransport durch die Oberflächenschicht nicht von dem Ladungstransferprozess getrennt werden kann. Das eingesetzte R-CPE Element beschreibt den Halbkreis im Nyquistplot daher als Summe von R(CT), CPE(CT) und R(SEI), CPE(SEI). Die Realteile der Anteile des Widerstands aus den Impedanzspektren ergeben sich in Abhängigkeit von der Zyklenzahl, entsprechend der Auftragung in Abbildung 180. Der Elektrolytwiderstand (schwarz) bleibt somit näherungsweise konstant, während die Summe aus dem Widerstand des Ladungstrfers (R-CT) und dem der Oberflächenschicht (R-SEI) deutlich steigt. Dies gilt unabhängig von der Entladerate. Der Verlauf stimmt mit den Ergebnissen bezüglich der differentiellen Kapazität überein und bestätigt den Einfluss des Wachstums von Oberflächenschichten für die Zunahme des Widerstandes. Entsprechend des Zusammenhangs in Gl. 81 erhält man einen Exponenten für die Entwicklung der Widerstandszunahme von $c = 0,68$ ($R^2 = 0,95$) für den Faktor Ah für die Entladerate von 1C. Die annähernd wurzelförmige Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der durchgesetzten Ladungsmenge bestätigt auch hier die Limitierung der Degradation durch einen Diffusionsprozess.

Die Auftragung von SoH_Q gegen SoH_R ist in Abbildung 181 für beide Entladeraten skizziert. Es resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Faktoren. Dieser kann entsprechend der Literaturanalyse in Kapitel 6.1.2.2 auf die Limitierung der Abnahme der Kapazität und der Zunahme des Widerstands durch denselben Degradationsprozess zurückgeführt werden. Basierend auf der Diffusionslimitierung beider Größen, wird die Limitierung sehr wahrscheinlich dem Wachstum einer Kathoden-SEI zugeschrieben.

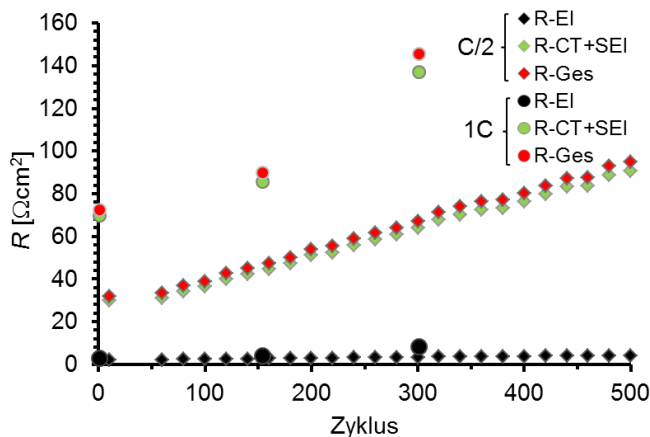


Abbildung 180: Abhängigkeit der Realteile des Widerstandes von der Zyklenzahl gemäß des Ersatzschaltbildes in Abbildung 179 für die eine Entladerate von C/2 (♦) und 1C (•).

6.1.3.2.2 Zyklisierung der Graphit/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Vollzellen

Die zyklische Degradation der spezifischen Kapazität (\square) von Li/Graphit-Halbzellen (rote Markierungen) und Graphit/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Vollzellen (schwarze Markierungen) ist in Abbildung 182 mit den jeweiligen Werten für die coulombschen Wirkungsgrade (X) gegenübergestellt. Demnach ist die Degradationsrate der Vollzellen im Vergleich zu jener der Halbzellen stark erhöht. Während die Li/Graphit-Halbzellen bis zum 350. Zyklus keine signifikante Abnahme der spezifischen Kapazität zeigen, ist das Lebensendekriterium (EoL_Q) der Vollzellen voraussichtlich nach 200 Zyklen erreicht. Die großen Unterschiede der Degradationsgeschwindigkeiten werden dem zusätzlichen Einfluss des Wachstums von Oberflächenschichten an der Kathode zugeschrieben.

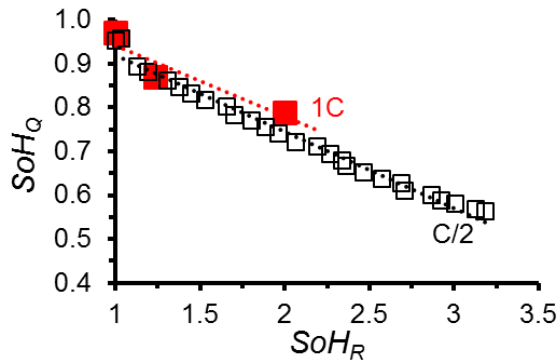


Abbildung 181: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die zyklische Alterung von $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4/Li$ -Halbzellen für die eine Entladerate von C/2 (schwarz) und 1C (rot).

6.1.4 Herleitung des Degradationsmodells für Hochvoltkathoden

Auf Grundlage der Ergebnisse bezüglich der zyklischen Alterung des Lithiumnickelmanganspinells (Kapitel 6.1.3) und vor dem Hintergrund der Literaturanalyse zum Degradationsverhalten anodenlimitierter Systeme (Kapitel 6.1.1) wird ein Degradationsmechanismus für Hochvoltkathodenmaterialien entwickelt.

Es handelt sich, wie in Abbildung 183 skizziert, um ein Partikelmodell. Wie im Falle der Degradation von Anoden ist der limitierende Schritt des Abbaus die Diffusion von Solventmolekülen durch die bestehende Kathoden-SEI. Diese werden anschließend an der Oberfläche der Kathode oxidiert. Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Oxidation dabei schnell gegenüber der Diffusion ist. In der Folge nimmt die Dicke der SEI (L) in Abhängigkeit von der Zeit (t) zu. Im vorliegenden Modell wird die Dicke der SEI nach der Formierungsphase als Initialwert (L_0) definiert. Es wird davon ausgegangen, dass mit der Oxidation der organischen Spezies an der Elektrodenoberfläche das Kathodenaktivmaterial ebenfalls degradiert wird.

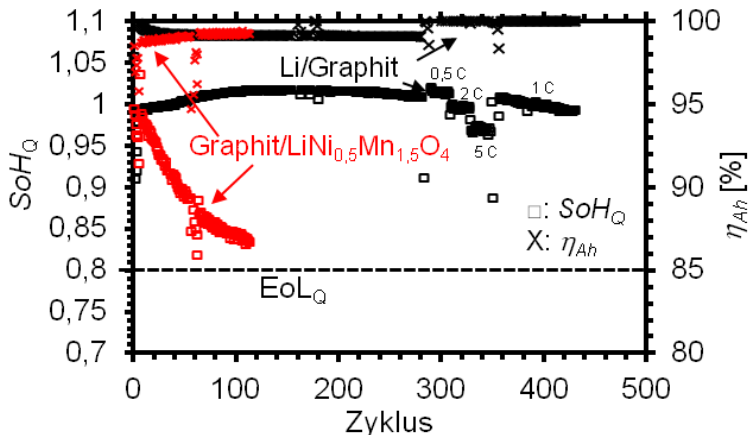


Abbildung 182: Verlauf von SoH_Q (□) und der Coulombeffizienz (X) für die zyklische Alterung einer Li/Graphit-Halbzelle (schwarze Markierungen) und einer Graphit/ $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ -Vollzelle (rote Markierungen) bei 1C/1C.

Somit wird die Kapazitätsabnahme der $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ -Zellen hauptsächlich durch die reduzierte Stoffmenge des Aktivmaterials verursacht. In Folge dessen nimmt mit Zunahme der SEI-Dicke $L(t)$ der Radius des betrachteten Kathodenpartikels $r(t)$ ab. Der Initialwert nach

A schematic diagram of a cathode particle, represented as a circular ring. The inner circle is labeled "Kathoden-partikel" with radius r_0 . The outer ring is labeled "Kathode-SEI" with thickness $L(t)$. The diagram shows the growth of the SEI layer over time, with labels for "Kathode-SEI bei $t=0$ " and "bei t ". The particle is situated between an "Elektrolyt" region on the left and a "Separator" on the right. Arrows indicate "Solvent-diffusion" and "Solvent-oxidation" at the SEI surface. A current density i_0 is shown at the interface.

294

Ladungsmenge bestätigt werden. Dieser indiziert einen diffusionslimitierten Degradationsprozess, welcher der Diffusion des Elektrolyten durch die bestehende Anoden-SEI und der anschließenden Reduktion zugeschrieben wird. Für die betrachteten Studien konnte weiterhin eine lineare Korrelation zwischen der Zunahme des Innenwiderstands (SoH_R) und der Abnahme der Kapazität (SoH_Q) aufgedeckt werden. Ab einer oberen Grenztemperatur (60 °C), bei der die zusätzliche Degradation des reinen Elektrolyten erfolgt, ändert sich der Zusammenhang signifikant. Weiterhin zeigen Systeme, deren Alterung merklich durch zusätzliche Effekte als das Wachstum einer Anoden-SEI limitiert werden (Mn-Auflösung, Festelektrolyt), keine lineare SoH_Q - SoH_R -Beziehung. Demnach ist die parabolische Wachstumskinetik der Anoden-SEI limitierend für die Degradation derzeitiger eingesetzter Systeme auf Basis einer kohlenstoffbasierten Anode, eines stabilen Kathodenmaterials und organischer Lösungs-mittelelektrolyte mit LiPF₆-Leitsalz.

In zyklischen Alterungsexperimenten von LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Kathoden, die gegen Li im Gegensatz zu herkömmlichen Interkalationskathoden ein erhöhtes Redoxpotential von bis zu 5 V aufweisen, konnte der parabolische Zusammenhang für SoH_Q und SoH_R zum Ladungsmengendurchsatz sowie die lineare SoH_Q - SoH_R -Beziehung ebenfalls identifiziert werden. Auf dieser Grundlage wurde ein Degradationsmodell für Hochvoltkathoden-materialien, die ein Potential außerhalb des Stabilitätsfensters des verwendeten Elektrolyten aufweisen, abgeleitet. Dieses basiert analog zum Modell für anodenlimitierte Systeme auf der Diffusion des Elektrolyten durch die bestehende Kathoden-SEI und der anschließenden Oxidation an der Kathodenoberfläche. Die lineare Korrelation zwischen SoH_Q und SoH_R konnte durch die Abhängigkeit beider Größen von der Änderung der SEI-Dicke hergeleitet werden.

Um das hergeleitete Modell weiter zu verifizieren, muss der chemische Aufbau der SEI durch Methoden wie der Ramanspektroskopie, ToF-Sims oder XPS analysiert werden. Über die Messung der Schichtdicke als Funktion der Zeit oder der Zyklenzahl durch verschiedene in situ Methoden (z.B. AFM oder TEM) kann die Wachstumskinetik genauer bestimmt werden.

Wie im Kapitel 5.1.9 beschrieben ist, sprechen die Faktoren für die Bewertung der Onsettemperatur, der Reaktionsenthalpie und des Stabilitätsfensters des Elektrolyten von LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ in Verbindung mit dem Einsatz organischer Lösungsmittel für eine geringe Lebensdauer und Sicherheitsprobleme von resultierenden LiBs. Der vorliegende Ansatz zeigt, dass, sobald ein Elektrolyt thermodynamisch instabil gegenüber dem Potential der Kathode ist, die Elektrolytoxikation auch nach der Bildung von Oberflächenschichten berücksichtigt werden muss. Der Einsatz hochvoltstabiler Elektrolyte ist ebenso unerlässlich, um sowohl die Lebensdauer als auch die Sicherheitskennwerte von Hochvoltkathoden zu optimieren.

6.2 Charakterisierung neuer 5-Cyanotetrazolid basierter ionischer Flüssigkeiten

Das Degradationsmodell von Hochvoltkathoden mit organischen Lösungsmittlelektrolyten im Kapitel 6.1 zeigt den Einfluss der anodischen Elektrolytoxidation nach der Bildung von kinetisch stabilisierenden Oberflächenschichten. Dies geht mit Problemen in Verbindung mit der Bewertung der Lebensdauer und der Sicherheit der Materialien einher (z.B.: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). Es existieren verschiedene Möglichkeiten diese Beeinträchtigung auszugleichen:

- die Beschichtung des Aktivmaterials mit elektrochemisch stabilen Oberflächenschichten, die eine Diffusion des Lösungsmittels verhindern. Die Schichten müssen dabei Li^+ -ionenleitend aber für elektronische Leitung isolierend sein.
- die Zugabe von schichtbildenden Additiven zum Elektrolyten,
- und der Einsatz hochvoltstabiler Elektrolyte, die keine oder eine geringere Oxidation bei Potentialen oberhalb von 4 V zeigen.

Die ersten beiden Ansätze weisen die Problematik auf, dass durch die Bildung von Oberflächenschichten zusätzliche elektrische Widerstände entstehen. Weiterhin ist die mechanische Stabilität der künstlichen SEI-Schichten bei der Zyklisierung oft problematisch (siehe Kapitel 4.3.7). Im Falle des Einsatzes von Additiven ist eine Neubildung aufgrund der Beschränkung der zugesetzten Stoffmenge nur bedingt möglich. Diese können zudem in der Regel vielfältige Nebenreaktionen eingehen.

Demnach wird in der vorliegenden Arbeit an neuen, hochvoltstabilen Elektrolyten gearbeitet. Dieser Ansatz stellt einen intrinsischen Schutz gegen die Oxidation an der Kathode dar. Wie im Kapitel 5.4 verdeutlicht, weisen ionische Flüssigkeiten (ILs), anorganische Festelektrolyte und organische Lösungsmittlelektrolyte die höchsten Bewertungskennzahlen für die anodische Stabilität ($\text{BW}(\varphi_{\text{ox}}) \approx 6\text{-}10$) auf. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Kennzahlen auf Grundlage von Stabilitäten an Elektroden erstellt wurden, die inaktiv gegenüber der Lithiuminterkalation sind (Pt, GC). Vor allem für konventionelle organische Lösungsmittlelektrolyte weicht das Stabilitätsfenster an aktiven (für die Lithiuminterkalation) Elektroden zum Teil erheblich von diesen Werten ab, sodass die Bildung von Oberflächenschichten berücksichtigt werden muss¹¹⁹. Der Einsatz von Festelektrolyten bringt vor allem für die betrachteten Applikationen (EV, HEV, Stat), für die großskalierte Batterien eingesetzt werden, Probleme in Verbindung mit dem Volumeneffekt mit sich. Diese werden daher im Folgenden nicht betrachtet. Ionische Flüssigkeiten stellen ein potentielles Elektrolytsystem für die Lösung der geschilderten Problematik dar.

6.2.1 Cyanid basierte Ionische Flüssigkeiten

Die im Kapitel 5.4.3 als aussichtsreichstes System identifizierte $[\text{BuMePy}][\text{FSI}]/\text{LiFSI}$ weist ein großes elektrochemisches Fenster auf und ist stabil gegenüber Hydrolyse. Die Leitfähigkeit und Lithiumtransportzahl der ionischen Flüssigkeit ist jedoch gering im Vergleich zu anderen Elektrolyten. Dies hat wahrscheinlich vergleichsweise geringe Leistungsdichten von darauf basierenden LiBs zur Folge. Des Weiteren ist die abgeschätzte Bewertungskennzahl von T_{onset} problematisch. Besser leitfähige ionische Flüssigkeiten (z.B.: $[\text{EtMelm}][\text{TFSI}]/\text{LiTFSI}$, $[\text{EtMelm}][\text{BF}_4]/\text{LiBF}_4$) weisen demgegenüber keine ausreichenden kathodischen Stabilitäten auf, sind labil gegenüber Hydrolyse oder passivieren Al lediglich unzureichend. Demnach ist die Suche nach neuen ionischen Flüssigkeiten mit optimierten Eigenschaften notwendig.

Eine aussichtsreiche Klasse ionischer Flüssigkeiten enthält cyanidbasierte Anionen (siehe Abbildung 142). Wie in Tabelle 41 anhand von Kennwerten für $[\text{EtMelm}]$ basierte ionische Flüssigkeiten aufgestellt, zeigen diese im Vergleich zur $[\text{TFSI}]$ basierten ionischen Flüssigkeit (Eintrag 7) zum Teil erheblich höhere Leitfähigkeiten in Verbindung mit vergleichbaren

elektrochemischen Stabilitätsfenstern ($\Delta U([\text{EtMelm}][\text{B}(\text{CN})_4] = 4,2 \text{ V}$; Eintrag 1) und thermischen Stabilitäten. Die hohen Leitfähigkeitswerte basieren entsprechend der theoretischen Berechnungen von Armand et al.^{134, 660}, auf der verringerten Viskosität der cyanidbasierten ionischen Flüssigkeiten ($\eta([\text{EtMelm}][\text{TFSI}] = 46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; $\eta([\text{EtMelm}][\text{B}(\text{CN})_4] = 22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Weiterhin sind die Anionen fluorfrei, was die Synthese in der Regel erleichtert⁶⁶¹. Die aussichtsreichste $[\text{B}(\text{CN})_4]$ -IL wurde bislang kaum als Elektrolyt für LiBs untersucht. Dies liegt an der mangelnden Löslichkeit eines Li-Leitsalzes beziehungsweise an der unzureichenden elektrochemischen Stabilität gegenüber Graphit- oder Li-Anoden⁶⁶²⁻⁶⁶³.

Tabelle 41: Eigenschaften verschiedener Ethylmethylimidazolium-ILs in Abhängigkeit von dem Anion

Anion in [EtMelm]-IL	η [mPa s] ^a	σ_{ion} [mS/cm] ^a	ΔU [V]	T_{Smp} [°C]	Quelle
1 Tetracyanoborat, $[\text{B}(\text{CN})_4]$	22	13	4,2 (Pt)	13	662-663
2 Dicyanamid, $[\text{N}(\text{CN})_2]$	21	27	3,3 (Pt)	-21	135, 664
3 Tricyanmethanid, $[\text{C}(\text{CN})_3]$	18	18	2,9 (Pt)	-11	665
4 Triazolid, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_3]$	60,2	2	n.a.	-76 (T_g)	666
5 Tetrazolid, $[\text{HCN}_4]$	42,5	8,9	n.a.	-89 (T_g)	666
6 1,2-Dicyanotriazolid, $[\text{C}_4\text{N}_5]$	38	6,3	n.a.	-26	667-668
7 [TFSI]	46	8,4	4,1 (GC)	-16	551
8 [BuMePy][FSI]	66	4	5,4 (Pt)	18	560

[a]: Wert bei Raumtemperatur.

Das neue 5-Cyanotetrazolidanion $[\text{C}_2\text{N}_5]$ und die darauf basierten ionischen Flüssigkeiten wurden 2010 erstmals von Sundermeyer et al. beschrieben⁶⁶⁹. Das in Abbildung 184-links skizzierte, aromatische Anion wird durch elektronenziehende Substituenten stabilisiert ($\text{R} = -\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, ...) und liegt entsprechend der Kristallstruktur in Abbildung 184-rechts mesomeriestabilisiert mit der im π -System des CN_4 -Rings delokalisierten, negativen Ladung vor.

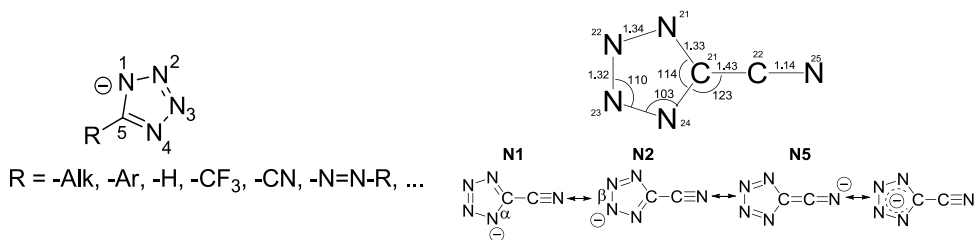


Abbildung 184: Links: 5-substituiertes Tetrazolidanion mit verschiedenen Substituenten. Rechts: Bindungsparameter des 5-Cyanotetrazolidanions aus der Kristallstruktur von $[\text{EtMelm}][\text{C}_2\text{N}_5]$ und abgeleitete Resonanzstrukturen⁶⁷⁰.

Die [EtMelm]-IL ist flüssig bei Raumtemperatur und zeigt thermische und elektrochemische Stabilitäten, die vergleichbar mit den jeweiligen [TFSI] basierten ionischen Flüssigkeiten sind⁶⁶⁹. Das System ist des Weiteren niedrigviskos und zeigt hohe Ionenleitfähigkeiten.

Gegenstand der folgenden Studie ist die elektrochemische und thermische Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten $[\text{EtMelm}][\text{C}_2\text{N}_5]$ und $[\text{BuMePy}][\text{C}_2\text{N}_5]$ als neue Lösungsmittel für

LiB-Elektrolyte. Im Weiteren werden die Ionenleitfähigkeit, die Viskosität, die elektrochemische Stabilität, das Phasenverhalten und die thermische Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten mit Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB) als Leitsalz charakterisiert. Das Verhalten an realen LiB-Elektroden und die Li-Transportzahl sind Gegenstand zukünftiger Studien.

6.2.2 Experimentelle Durchführung

Die ionischen Flüssigkeiten [EtMelm][C₂N₅] und [BuMePy][C₂N₅] wurden im Arbeitskreis Sundermeyer in Marburg mit herkömmlicher Schlenktechnik wasser- und luftfrei synthetisiert, ohne intermediär Halogenide zu erzeugen. LiBOB wurde von Chemetal im höchstmöglichen Reinheitsgrad erworben. Die Herstellung der ionische Flüssigkeit-Salzgemische erfolgte in einer Glovebox unter Argonatmosphäre in Konzentration von 0,1, 0,3 und 0,5 mol/kg.

An einem Dreielektrodenaufbau mit einer kommerziellen Mikrolitermesszelle der Firma RHD-Instruments wurden impedanzspektroskopische und cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Arbeits-, Gegen- und Pseudoreferenzelektrode bestehen aus polykristallinem Platin. Die Messungen erfolgten innerhalb einer *Glovebox* der Firma M. BRAUN an einem IviumStat der Firma Ivium Technologies. Der vermessene Frequenzbereich für die Impedanzspektroskopie reichte in allen Fällen von 10⁵ Hz bis 10⁻¹ Hz. Die Amplitude der Wechselspannung betrug 0,01 V rms. Zur Bestimmung des elektrochemischen Fensters mittels Cyclovoltammetrie gibt es bisher kein anerkanntes Standardverfahren. Es wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV·s⁻¹ gearbeitet. Als Grenze diente eine Stromdichte von 250 μA/cm² im kathodischen und anodischen Bereich. Wurde diese nicht erreicht, stellten die jeweiligen Umkehrpunkte den Stabilitätsbereich dar. Die Proben temperatur kann über ein Peltierelement, das auf dem Sockel der Messzelle aufgebracht ist, variiert werden. Mittels eines *PID-Reglers* der Firma EUROTHERM war es möglich, die in der Messzelle vorliegende Temperatur von RT bis 160 °C mit einer Auflösung von 0,1 K zu variieren. Die Probenmengen betrugen zwischen 20 und 40 μL. Die Kontaktfläche zwischen Arbeitselektrode und Probe F_{AE} betrug $F_{AE} = 1,9635 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. Die Zellkonstante wurde bei unterschiedlichen Temperaturen mit der halogenid- und wasserfreien Charge (IOLI-JE-1298, Artikelnr.: 491001) der ionischen Flüssigkeit [EtMelm][FAP] der Firma MERCK bestimmt. Es wurden dabei die in Tabelle 42 aufgeführten Werte für die Leitfähigkeit verwendet. Daraus folgte eine mittlere Zellkonstante von 14,69 cm⁻¹.

Tabelle 42: Gemessener, temperaturabhängiger Bulkwiderstand R_b [Ω] von [EtMelm][FAP], bekannte Leitfähigkeiten [mS/cm] und berechnete Zellkonstante C [cm⁻¹]

T [°C]	R_b [Ω]	σ_{DC} [mS·cm ⁻¹]	C [cm ⁻¹]
-10	10.740	1,251	13,44
0	6.588	2,110	13,90
10	4.224	3,232	13,65
20	2.981	4,681	13,95
30	2.323	6,582	15,29
40	1.820	8,910	16,22
50	1.404	11,543	16,21
mittlere Zellkonstante			14,69

Die Thermogravimetrische Analyse wurde in Al₂O₃-Tiegeln an einem STA6000 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Es wurde in einem Messbereich von 20 °C bis 600 °C mit einem

Temperaturgradienten von 10 K/min unter N₂-Strom mit 10 mg der jeweiligen Probe gearbeitet. Die Dynamische Differenzkalorimetrie wurde an einem Diamond DSC von Perkin Elmer durchgeführt. Es wird jeweils das zweite Aufheizsegment ausgewertet. Die Testprozedur besteht aus dreimaliger Zyklisierung im Temperaturprogramm von -100 bis 100 °C mit einem Temperaturgradienten von 5, 10 oder 20 K/min. Es wurde dabei unter N₂-Strom in verschlossenen Al-Tiegeln mit etwa 100 µg der jeweiligen Probe gearbeitet.

Die Viskositäten wurden in einem Mikrokugelhrohrviskosimeter am ICS-3 des FZJ mit Probenmengen von 500 µL mit Edelstahlkugeln mit einer Dichte von 7,67 g/cm³ gemessen (ICS 3,). Dabei wurde die Fallzeit der Kugel bei einem Winkel von 80 ° mittels Magnetfeldsensoren in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 130 °C in viermaliger Wiederholung bestimmt. Das Gerät wurde mittels einer [EtMelm][TFSI]-IL von IoLiTEC (IoLiLyt 0023) kalibriert. Die Dichte der Proben wurde durch Wägung von 500 µL Proben durch Dreifachbestimmung ermittelt. Außerdem wurde die Viskosität an einem Kegelplatterheometer charakterisiert.

6.2.3 Thermische Charakterisierung

Abbildung 185 veranschaulicht die thermischen Stabilitäten ausgewählter, [C₂N₅] basierter ionischer Flüssigkeiten. Wie von Sundermeyer et al. berichtet ist diese weitestgehend von der Zersetzung des Anions begrenzt und geht bis etwa $T_{\text{Dekom}} = 240\text{ °C}^{670}$. Die thermische Zersetzung beginnt unmittelbar nach der genannten Dekompositionstemperatur und läuft in der Regel bis zu einem Restmassenanteil von etwa 10 m-% bei 600 °C einstufig ab. Die Werte sind vergleichbar mit denen von FSI basierten ionischen Flüssigkeiten ($T_{\text{Dekom}}([\text{BuMePy}][\text{FSI}]) = 180\text{ °C}^{560}$). Liegt eine Verbindung mit einem protischen Kation wie etwa Triethylammonium (Abbildung 185, - - -) vor, ist die thermische Stabilität signifikant verringert ($T_{\text{Dekom}} = 120\text{ °C}$). Dies ist wahrscheinlich auf ein Säure-Base-Gleichgewicht zwischen der ionischen Flüssigkeit und dem jeweiligen Amin und Tetrazol zurückzuführen.

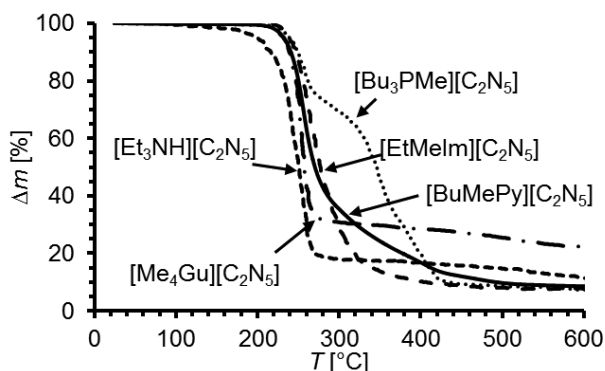


Abbildung 185: Thermische Stabilität verschiedener, reiner [C₂N₅]-ILs unter N₂-Atmosphäre bei 10 K/min.

Das Phasenverhalten von [BuMePy][C₂N₅] in Abhängigkeit von der LiBOB-Konzentration ist in Abbildung 186-oben aufgezeigt. Die reine ionische Flüssigkeit zeigt einen klar definierten Schmelz- und Kristallisationsübergang bei -13 und -30 °C. Der Flüssigkeitsbereich ist im Vergleich zu [EtMelm][C₂N₅] ist deutlich erhöht ($T_{\text{Smp}} = 31\text{ °C}$, Abbildung 186-unten). Dies kann mit der erniedrigten Symmetrie des Pyrrolidiniumanions mit einem n-Butylrest sowie der erhöhten Molmasse der Verbindung erklärt werden. Zusätzlich hat die reine ionische Flüssigkeit einen Glasübergang bei $T_g = -87\text{ °C}$. Bei Erhöhung der LiBOB-Konzentration wird im Einklang zu Salzmischungen anderer ionischer Flüssigkeiten (siehe Kapitel 4.2)¹⁸⁴ der Schmelz- und Kristallisationsübergang unterdrückt. So wird für eine Konzentration von 0,1 M eine im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit stark verringerte Schmelzenthalpie

charakterisiert, während die Kristallisation vollständig ausbleibt. Für erhöhte Salzkonzentrationen werden durchweg weder ein Kristallisations- noch ein Schmelzübergang beobachtet, sodass der Flüssigkeitsbereich der ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyte signifikant erweitert ist. Die Glasübergangstemperatur steigt mit zunehmendem Salzgehalt an. Dies ist wie für andere ionische Flüssigkeit-Salzmischungen auf die Zunahme der Viskosität zurückzuführen (siehe Kapitel 4.2)¹⁵¹. Der Wert für T_g der [BuMePy][C₂N₅]-Elektrolyte reicht von $T_g(0,1 \text{ M}) = -85 \text{ °C}$ für eine Konzentration von 0,1 M, über $T_g(0,3 \text{ M}) = -80 \text{ °C}$ für den 0,3 M, hinzu $T_g(0,5 \text{ M}) = -78 \text{ °C}$ für die höchste LiBOB-Konzentration. Letzterer wurde allerdings bei einem Temperaturgradienten von 20 K/min bestimmt.

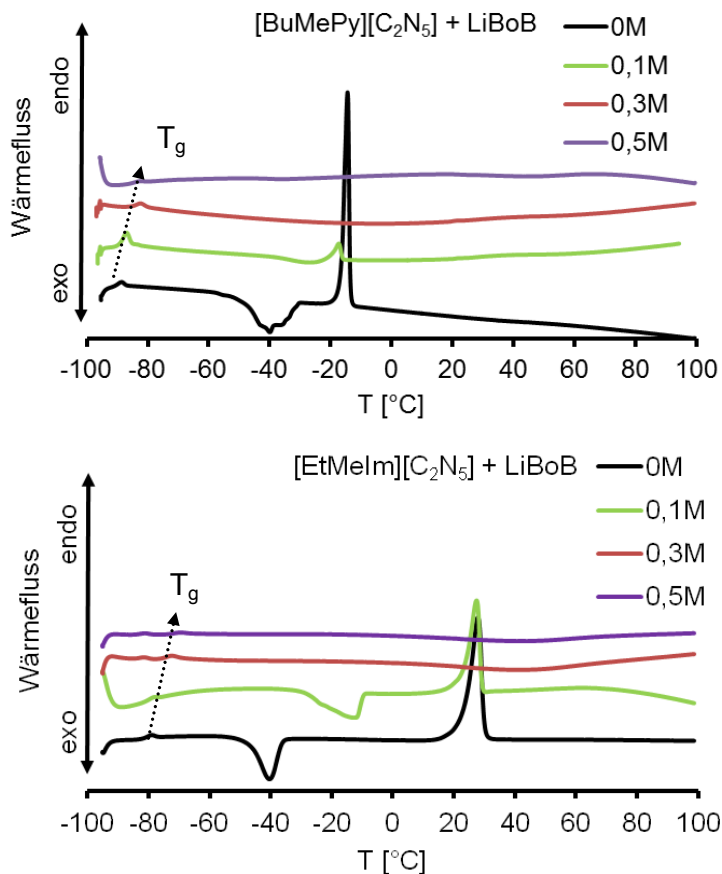


Abbildung 186: Phasenverhalten von [BuMePy][C₂N₅] bei 10 K/min (oben) und von [EtMelm][C₂N₅] bei 20 K/min (unten) unter N₂-Strom in der 2. Aufheizphase bei für verschiedene LiBOB-Konzentrationen: 0 mol/kg (schwarz), 0,1 mol/kg (grün), 0,3 mol/kg (rot).

Das Phasenverhalten für die [EtMelm][C₂N₅]-Elektrolyte in Abbildung 186-unten kann wie für die anderen ionischen Flüssigkeiten beschrieben werden. Allerdings treten für eine LiBOB-Konzentration von 0,1 M noch deutliche Schmelz- und Kristallisationsübergänge auf (grüne Linie), die bei höheren Konzentrationen jedoch nicht mehr beobachtet werden. Die Glastemperaturen sind mit Werten von $T_g(0 \text{ M}) = -76,6 \text{ °C}$, $T_g(0,1 \text{ M}) = -75,9 \text{ °C}$, $T_g(0,3 \text{ M}) = -68,6 \text{ °C}$ und $T_g(0,5 \text{ M}) = -66,8 \text{ °C}$ im Vergleich zu der [BuMePy]-IL erhöht. Dies kann wie für die Schmelztemperatur mit Symmetrieeffekten erklärt werden.

6.2.4 Elektrochemische Charakterisierung

6.2.4.1 Ionenleitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeiten und der ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyte wird an Pt-Elektroden mittels Impedanzspektroskopie temperaturabhängig ermittelt. Die Ergebnisse für die reinen ionischen Flüssigkeiten zusammen mit der als Standard eingesetzten [EtMelm][FAP]-Probe von Merck und Literaturwerten von [EtMelm][TFSI]⁶⁷¹ sind in Abbildung 187 gezeigt. Die Leitfähigkeit von [EtMelm][C₂N₅] liegt mit einem Wert von $\sigma_{\text{ion},20^\circ\text{C}} = 11,5 \text{ mS/cm}$ bei 20 °C deutlich über der von [EtMelm][FAP] ($\sigma_{\text{ion},20^\circ\text{C}} = 4,9 \text{ mS/cm}$) oder [EtMelm][TFSI] ($\sigma_{\text{ion},20^\circ\text{C}} = 7,8 \text{ mS/cm}$). Erstere weist im Mittel leicht geringere Leitfähigkeiten als [BuMePy][C₂N₅] auf ($\sigma_{\text{ion},20^\circ\text{C}} = 5,4 \text{ mS/cm}$).

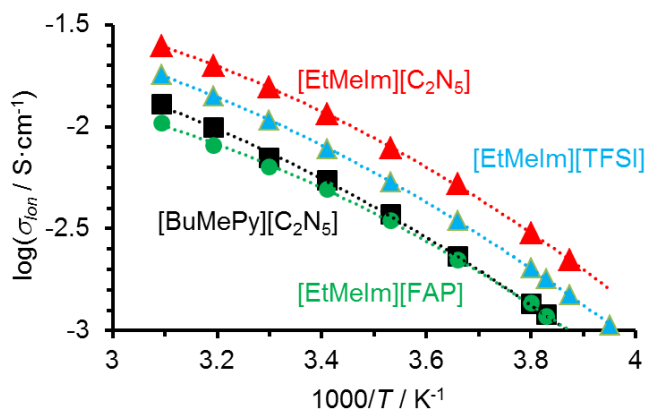


Abbildung 187: Temperaturabhängige Gesamtionenleitfähigkeiten an Pt-Elektroden für [BuMePy][C₂N₅] (schwarz), [EtMelm][C₂N₅] (rot), [EtMelm][TFSI] (blau)⁶⁷¹ und [EtMelm][FAP] (grün) in einem Temperaturbereich von -15 bis 50 °C.

Die charakterisierten ionischen Flüssigkeiten zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die durch die Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung beschrieben werden kann. Sie ist für ionische Flüssigkeiten typisch (siehe Kapitel 4.2). Alternativ zu Gl. 33 wird gemäß Gl. 84 der zusätzliche Faktor $T^{1/2}$ eingeführt. So konnte beispielsweise für die Leitfähigkeit von [EtMelm][BF₄] nachgewiesen werden, dass der präexponentielle Faktor temperaturabhängig ist¹⁴⁸.

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{T} \cdot e^{\frac{-B}{T-T_0}} \quad \text{Gl. 84}$$

σ_0 : präexponentielle Konstante; B : Pseudoaktivierungsenergie für die Ionenleitung;
 T_0 : VFT-Temperatur.

Wie im Kapitel 4.2 beschrieben, resultiert die Erhöhung der Salzkonzentration in der Verringerung der ionischen Gesamtleitfähigkeit verglichen mit den reinen ionischen Flüssigkeiten. Die entsprechende VFT-Auftragung für [BuMePy][C₂N₅] und [EtMelm][C₂N₅] ist in Abbildung 188-oben und -unten gezeigt. Demnach nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmender LiBOB-Konzentration für beide ionischen Flüssigkeiten ab. Dies kann wie für andere ionische Flüssigkeiten mit einer zunehmenden Viskosität und einer erhöhten Ionenpaarbildung erklärt werden. Dabei wird wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Konzentration ein Leitfähigkeitsminimum durchlaufen, welches aufgrund einer mangelnden Anzahl an Messpunkten und der begrenzten Löslichkeit des Li-Leitsalzes nicht aufgelöst werden kann. Ein solches Minimum wurde beispielsweise für ein [BuMelm][TFSI]/LiTFSI von Nicolau et al. identifiziert¹⁷⁸.

Die 0,3 M Elektrolyte (blaue Linien) auf Basis von [BuMePy][C₂N₅] und [EtMelm][C₂N₅] weisen Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{Ion},20^\circ\text{C}} = 2,8$ und $6,2 \text{ mS/cm}$ bei 20°C auf. Bei -20°C werden Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{Ion},-20^\circ\text{C}} = 0,20$ und $0,56 \text{ mS/cm}$ erhalten. Diese Werte liegen im oberen Bereich der im Kapitel 5.4.3 bewerteten Systeme.

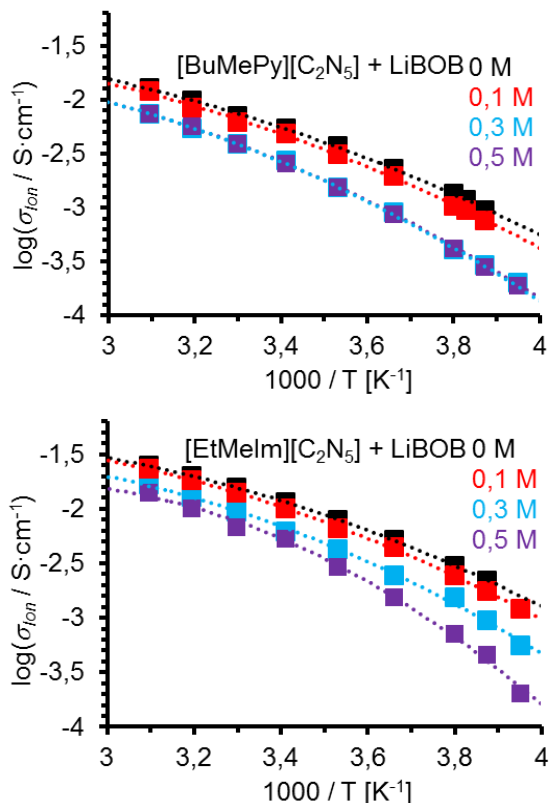


Abbildung 188: Temperaturabhängige Gesamtionenleitfähigkeiten an Pt-Elektroden in einem Temperaturbereich von -20 bis 50°C für 0 M (schwarz); 0,1 M (rot); 0,3 M (blau) und 0,5 M (violett) LiBOB für [BuMePy][C₂N₅] (oben) und [EtMelm][C₂N₅] (unten).

Die Pseudoaktivierungsenergien B sind zusammen mit den präexponentiellen Faktoren σ_0 und den VFT-Temperaturen T_0 der VFT-Gleichung (Gl. 84) in Tabelle 43 aufgelistet. Die ideale Glastemperatur beträgt demnach etwa -100°C und liegt damit unterhalb der mittels DSC charakterisierten Glasübergangstemperaturen (siehe Kapitel 6.2.3). Die präexponentielle Konstante, die mit der Anzahl der Ladungsträger bei hohen Temperaturen korreliert, ist für die [C₂N₅]-IL höher als für [EtMelm][FAP]. Die Pseudoaktivierungsenergie der [FAP]-IL ist dahingegen geringer als die der [C₂N₅]-Elektrolyte.

Trägt man die Leitfähigkeitswerte gegen eine durch die jeweilige Glastemperatur aus den DSC-Messungen (T_g in Abbildung 189) skalierten Temperaturskala auf, erhält man die Auftragungen in Abbildung 189 für [BuMePy][C₂N₅] (oben) und [EtMelm][C₂N₅] (unten). Demnach verlaufen die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten für beide Elektrolyte weitgehend unabhängig von der Salzkonzentration. Einzig der [BuMePy][C₂N₅]-Elektrolyt mit 0,5 M LiBOB (Abbildung 189-oben, violett) zeigt eine geringe Abweichung zu den übrigen Konzentrationen. Entsprechend der Untersuchungen von Martinelli et al.¹⁸⁴ kann die geringe Abweichung der Funktionen auf die Limitierung der konzentrationsabhängigen Leitfähigkeit durch die zunehmende Viskosität zurückgeführt werden. Demnach spielt die Ionenpaarbildung für die bei erhöhten Salzkonzentrationen abnehmenden Leitfähigkeiten eine

untergeordnete Rolle. Die leichte Abweichung des Elektrolyten mit einer LiBOB-Konzentration von 0,5 M kann durch zusätzliche Ionenpaarbildung herrühren.

Tabelle 43: Aufstellung der Vogel-Fulcher-Tammann-Parameter und der Glastemperatur T_g aus den DSC-Messungen für die charakterisierten ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyte sowie [EtMelm] [FAP] und [EtMelm][TFSI] als Vergleichswerte

	σ_0 [Sm ⁻¹ K ^{-1/2}]	B [K]	T_0 [K]	R^2	T_g [K]
[BuMePy][C ₂ N ₅]	1,926	507,45	170,23	99,99	186,2
+ 0,1M LiBOB	1,985	519,85	172,18	99,97	188,0
+ 0,3M LiBOB	3,471	694,16	166,05	99,67	193,2
+ 0,5M LiBOB	3,357	680,94	167,93	99,74	194,8
[EtMelm][C ₂ N ₅]	2,142	388,91	181,29	99,81	196,6
+ 0,1M LiBOB	2,839	452,72	176,82	98,71	197,2
+ 0,3M LiBOB	1,911	417,7	186,24	99,14	204,5
+ 0,5M LiBOB	1,242	336,2	203,82	99,58	206,4
[EtMelm][FAP]	0,712	352,56	184,17	99,94	n.a.
[EtMelm][TFSI]	0,657	571,60	164,25	1	175,2

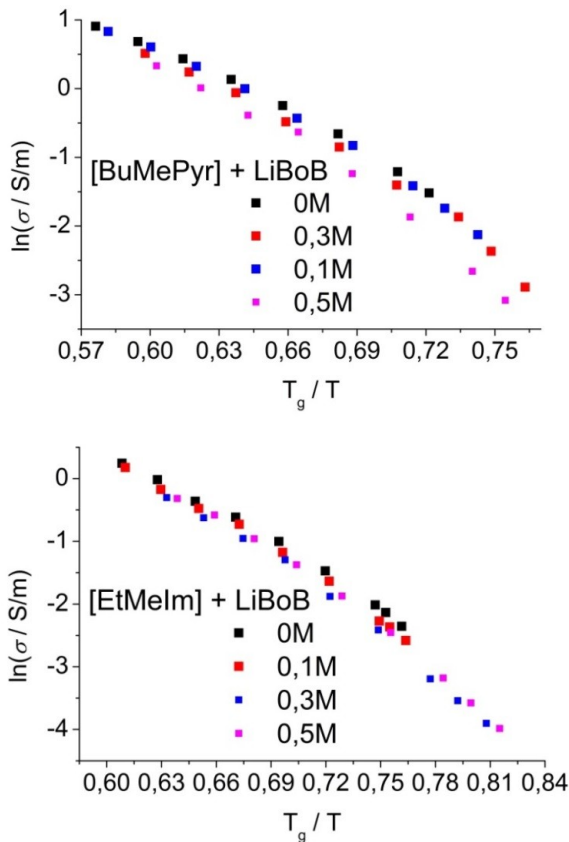


Abbildung 189: T_g -skalierte Auftragung der Gesamtionenleitfähigkeiten an Pt-Elektroden in einem Temperaturbereich von -20 bis 50 °C für 0 M (schwarz); 0,1 M (rot); 0,3 M (blau) und 0,5 M (violett) LiBOB für [BuMePy][C₂N₅] (oben) und [EtMelm][C₂N₅] (unten).

6.2.4.2 Viskosität

Abbildung 190 veranschaulicht die temperaturabhängigen Viskositäten der reinen [BuMePy][C₂N₅]- (schwarz) und [EtMelm][C₂N₅]-ILs (rot) sowie von [EtMelm][TFSI] (blau)⁶⁷¹ als Vergleichswert. Die Viskosität zeigt demnach wie die Leitfähigkeit eine thermische Abhängigkeit, die durch den VFT-Zusammenhang beschrieben werden kann. Demnach sind die Viskositäten von [EtMelm][C₂N₅] ($\eta(20\text{ °C}) = 20,8\text{ mPa}\cdot\text{s}$) und [BuMePy][C₂N₅] ($\eta(20\text{ °C}) = 25,0\text{ mPa}\cdot\text{s}$) deutlich unterhalb jener von [EtMelm][TFSI] ($\eta(20\text{ °C}) = 37,3\text{ mPa}\cdot\text{s}$). Somit kann die im Vergleich zu den [TFSI]-ILs erhöhten Leitfähigkeit von [EtMelm][C₂N₅]-ILs auf die geringere Viskosität zurückgeführt werden. Im Falle von [BuMePy][C₂N₅] führt wahrscheinlich eine geringere Konzentration an freien Ladungsträgern und eine erhöhte Aktivierungsenergie für den ionischen Transport zu der im Vergleich zu [EtMelm][TFSI] verringerten Leitfähigkeit.

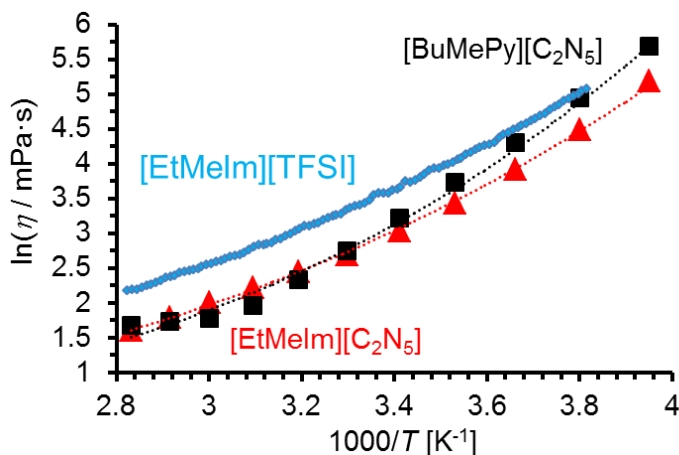


Abbildung 190: Temperaturabhängige Viskosität für [BuMePy][C₂N₅] (schwarz), [EtMelm][C₂N₅] (rot) und [EtMelm][TFSI] (blau)⁶⁷¹.

Eine Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Viskosität wird für viele ionische Flüssigkeiten identifiziert⁶⁷¹. Nach der empirischen waldenschen Regel in Gl. 31 ist das Produkt beider Größen für ideale Elektrolyte (KCl(aq)) konstant. Dementsprechend resultiert die Auftragung der Logarithmen beider Größen im so genannten Waldendiagramm typischerweise in einer Geraden mit Steigungen zwischen 0,8 und 1 für den idealen KCl-Elektrolyten (Gl. 85).

$$\log \Lambda_m^0 = \log C + \log \eta^{-1} \quad \text{Gl. 85}$$

Λ_m^0 : molare Leitfähigkeit, η : Viskosität; C: Konstante.

Wenn eine Gerade erhalten wird, so haben die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Leitfähigkeit die gleichen zugrundeliegenden Aktivierungsenergien. Es folgt eine Kopplung zwischen der Ionenleitung und dem viskosen Fluss⁶⁷¹. Daraus kann abgeleitet werden, dass Lösungsmittel und Leitsalz nur schwach untereinander koordinieren und somit der viskose Fluss den Hauptfaktor für die Leitfähigkeit darstellt. Für ionische Flüssigkeiten wird in einem ähnlichen Ansatz, der partiellen Waldenregel in Gl. 86, mit einem zusätzlichem Exponenten α gearbeitet, um eine Korrelation zwischen Viskosität und Leitfähigkeit abzuleiten. Eine Abweichung von $\alpha = 1$ kann auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für die beiden Faktoren zurückgeführt werden.

$$\Lambda_m^0 \cdot \eta^\alpha = C' = \text{konstant}$$

$$\log \Lambda_m^0 = \log C' + \alpha \log \eta^{-1}$$

Gl. 86

Die molare Leitfähigkeit Λ_0 wird dabei aus dem Produkt der Ionenleitfähigkeit mit dem Molvolumen gebildet. Die entsprechende Auftragung für die reinen ionischen Flüssigkeiten ist in Abbildung 191 skizziert. Der Exponent α ist für alle ionischen Flüssigkeiten nahe bei 1. Demnach gilt der Zusammenhang in Gl. 86 für die untersuchten $[\text{C}_2\text{N}_5]$ -ILs und es kann eine weitgehende Limitierung der Leitfähigkeit durch den viskosen Fluss für die reinen ionischen Flüssigkeiten abgeleitet werden.

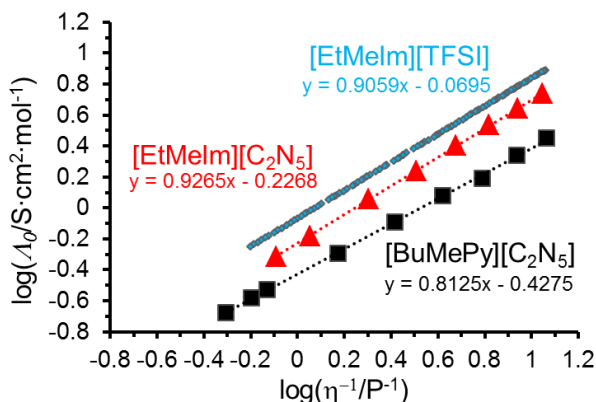


Abbildung 191: Walden-Plot für $[\text{BuMePy}][\text{C}_2\text{N}_5]$ (schwarz), $[\text{EtMeIm}][\text{C}_2\text{N}_5]$ (rot) und $[\text{EtMeIm}][\text{TFSI}]$ (blau)⁶⁷¹.

6.2.4.3 Elektrochemische Stabilität

Die elektrochemische Stabilität von $[\text{EtMeIm}][\text{C}_2\text{N}_5]$ wurde von Sundermeyer et al. mit einem Spannungsfenster von 3 V an Pt-Elektroden charakterisiert⁶⁶⁹. Abbildung 192 enthält das Cyclovoltammogramm von $[\text{BuMePy}][\text{C}_2\text{N}_5]$ an Pt-Elektroden. Mit Hilfe der Zugabe von Ferrocen im Anschluss an die Bestimmung des Stabilitätsfensters ist es möglich, Zersetzungspotentiale relativ zu Lithium anzugeben. Es wird ein Reduktionspotential von -2 V vs pseudoPt und ein Oxidationspotential von 2,5 V vs pseudoPt charakterisiert. Die entsprechenden Werte gegenüber Lithium können mit $\varphi_{\text{Red}} = 1,4 \text{ V}$ und $\varphi_{\text{Ox}} = 5,8 \text{ V}$ angegeben werden. Verglichen zu ionischen Flüssigkeiten auf Basis von $[\text{BuMePy}]$ -Kationen, wie $[\text{BuMePy}][\text{TFSI}]$ ($\varphi_{\text{Red}} = -0,1 \text{ V}$; $\varphi_{\text{Ox}} = 5,2 \text{ V}$)⁶⁷² oder $[\text{BuMePy}][\text{FSI}]$ ($\varphi_{\text{Red}} = 0 \text{ V}$; $\varphi_{\text{Ox}} = 5,4 \text{ V}$)¹⁶⁷, kann die Stabilität gegenüber Oxidation erweitert werden, während die Stabilität gegenüber Reduktion deutlich vermindert ist. Die Verringerung der kathodischen Stabilität ist somit wahrscheinlich auf eine leichtere Reduzierbarkeit des Anions zurückzuführen.

Bei der Erweiterung des kathodischen Spannungsbereichs bis auf -5 V vs pseudoPt wird das in Abbildung 193 aufgetragene Cyclovoltammogramm erhalten. Ab -4,8 V setzt dabei die diffusionskontrollierte Abnahme der Stromdichte ein. In aufeinanderfolgenden Zyklen nimmt sie zusätzlich sukzessive ab. Diese Beobachtungen sprechen für die Bildung einer Polymerschicht auf den Pt-Elektroden. Möglich wäre beispielsweise die Erzeugung von Carbonitriden $[\text{C}_n\text{N}_m]_x$. Diese könnte in zukünftigen LiBs eine stabilisierende Anoden-SEI bilden. Eine ähnliche Schichtbildung wurde für die $[\text{TFSI}]$ und $[\text{FSI}]$ basierten ionischen Flüssigkeiten nicht berichtet. Ionische Flüssigkeiten, deren Kationen Cyanofunktionen enthalten, zeigen ein ähnliches Verhalten auf Edelstahlelektroden. So wiesen Zhao et al. die Bildung einer vor Korrosion schützenden, polymeren Oberflächenschicht nach⁶⁷³.

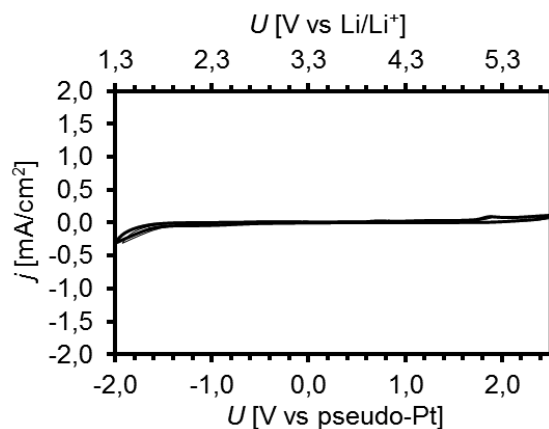


Abbildung 192: Cyclovoltammogramm für [BuMePy][C₂N₅] an Pt-Elektroden mit einer Pt-Pseudoreferenzelektrode bei 10 mV/s bei 20 °C.

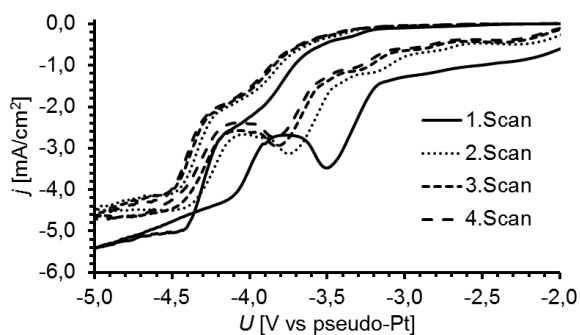


Abbildung 193: Kathodischer Ausschnitt von aufeinanderfolgenden Cyclovoltammogrammen an Pt-Elektroden mit einer Pt-Pseudoreferenzelektrode bei 10 mV/s bei 20 °C.

6.2.5 Bewertung der charakterisierten 5-Cyanotetrazolid basierten ionischen Flüssigkeiten

Die Charakterisierung von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-5-cyanotetrazolid [BuMePy][C₂N₅] und N-Ethyl-N'-methylimidazolium-5-cyanotetrazolid [EtMelm][C₂N₅] mit Lithiumbisoxalatoborat LiBOB als Lithiumsalz zeigt, dass es sich um vielversprechende Elektrolyte für Lithiumbatterien handelt.

Die Dekompositionstemperaturen der Elektrolyte stellen gleichzeitig die oberen Temperaturgrenzen für resultierende LiBs dar, da die ionischen Flüssigkeiten einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweisen. Sie betragen $T_{\text{Dekomp}} \approx 240$ °C für beide ionische Flüssigkeiten und sind damit vergleichbar mit denen von Bis(fluorsulfonyl)imid [FSI] basierten ionischen Flüssigkeiten. Die Minimaltemperatur ist abhängig von der Salzkonzentration und wird ab Konzentrationen von mehr als 0,1 M durch den Glasübergang der Mischungen begrenzt. Für die 0,3 M LiBOB-Lösungen werden Minimaltemperaturen von $T_{\text{min}} = -78$ °C für [BuMePy][C₂N₅] und $T_{\text{min}} = -69$ °C für [EtMelm][C₂N₅] erhalten.

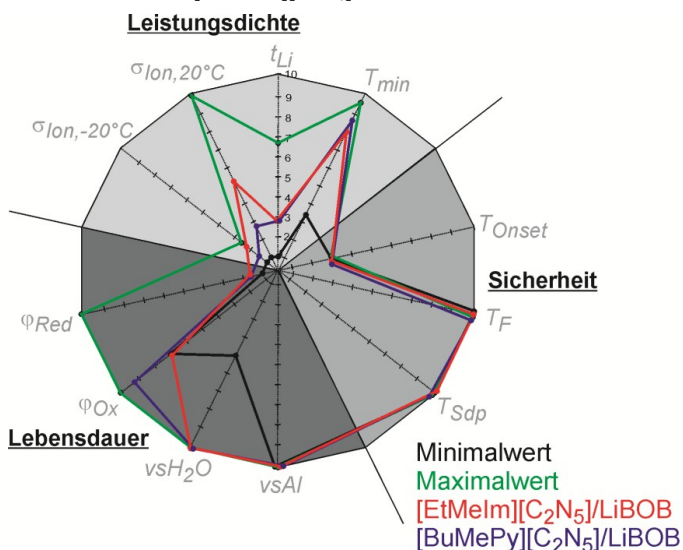


Abbildung 194: Bewertung von Elektrolyten auf Basis von [C₂N₅] basierten ionischen Flüssigkeiten mit LiBOB: Minimalwerte (schwarze Linie) und Maximalwerte (grüne Linie) für konventionelle ionische Flüssigkeiten, [EtMelm][C₂N₅]/LiBOB: 0,3 M (rote Linie), [BuMePy][C₂N₅]/LiBOB: 0,3 M (violette Linie).

Die Gesamtionenleitfähigkeit der reinen [EtMelm]-IL ist vergleichbar mit der des [B(CN)₄] basierten Salzes ($\sigma_{\text{ion}}(20$ °C) = 11,5 vs 13 mS/cm¹⁷). Bei zunehmender LiBOB-Konzentration nimmt die Leitfähigkeit ab. Dieses Verhalten entspricht dem anderer ionischer Flüssigkeiten. Dies wird auf Basis der übereinstimmenden T_g -skalierten Auftragung der Leitfähigkeiten für die verschiedenen Konzentrationen sowie der linearen Korrelation zwischen Viskosität und Leitfähigkeit in der Waldenauftragung der reinen ionischen Flüssigkeiten hauptsächlich der zunehmenden Viskosität der Elektrolyte zugeschrieben. Die 0,3 M Elektrolyte auf Basis von [BuMePy][C₂N₅] und [EtMelm][C₂N₅] weisen Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{ion},20^\circ\text{C}} = 2,8$ und $6,2$ mS/cm bei 20 °C und von $\sigma_{\text{ion},-20^\circ\text{C}} = 0,20$ und $0,56$ mS/cm bei -20 °C auf. Diese Werte liegen im oberen Bereich der im Kapitel 5.4.3 bewerteten Systeme. Die Viskosität von [EtMelm][C₂N₅] ($\eta(20$ °C) = 28,6 mPa·s) liegt deutlich unterhalb jener von [EtMelm][TFSI] ($\eta(20$ °C) = 37,3 mPa·s). [BuMePy][C₂N₅] weist höhere Werte ($\eta(20$ °C) = 52,4 mPa·s) auf.

Die elektrochemische Stabilität von [BuMePy][C₂N₅] ist mit kathodischen und anodischen Zersetzungspotentialen von $\varphi_{\text{Red}} = 1,4$ V und $\varphi_{\text{Ox}} = 5,8$ V instabiler gegenüber Reduktion und beständiger gegenüber Oxidation als die vergleichbaren [FSI] oder [TFSI] basierten

ionischen Flüssigkeiten. Die Reduktion wird der Reaktion des Anions zugeschrieben. Dieses bildet übereinstimmend mit der diffusionskontrollierten Abnahme der Stromdichte bei hohen Potentialen und bei aufeinanderfolgenden Zyklen während der Cyclovoltammetrie eine Polymerschicht auf den Pt-Elektroden.

Die aus den Kennwerten abgeleiteten Bewertungsparameter sind in Abbildung 194 dargestellt. Die Charakterisierung der Lithiumtransportzahl sowie des elektrochemischen und thermischen Verhaltens von Lithiumelektroden in der ionischen Flüssigkeit ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten und wird daher lediglich abgeschätzt. Problematisch für die Anwendung der Verbindungs-klasse als Elektrolyt ist die geringe Bewertungskennzahl für die kathodische Stabilität. Diese könnte jedoch durch die Bildung von Oberflächenschichten durch die partielle Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten, wie auf Pt-Elektroden beobachtet, an realen Anoden erhöht sein. Die hohe Bewertungskennzahl der Stabilität gegenüber Oxidation an der Kathode (φ_{ox}) für [BuMePy][C₂N₅] zeigt, dass die ionische Flüssigkeit für die Anwendung mit Hochvoltkathoden (z.B. LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄) geeignet ist. Gegenüber des aussichtsreichsten Vertreters innerhalb der Stoffgruppe der ionischen Flüssigkeiten [BuMePy][FSI]/LiFSI ist die Leitfähigkeit von [C₂N₅] basierten ionischen Flüssigkeiten erhöht.

7 Zusammenfassung

Neben einer Umstellung der elektrischen Energieerzeugung hin zu regenerativen Energieträgern ist die Elektrifizierung des Transportsektors unerlässlich, um die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren. Um diese Ziele zu verwirklichen, ist der Einsatz elektrochemischer Speicher aufgrund der Möglichkeit die elektrische Energie direkt ohne Wandler nutzen zu können unerlässlich. Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Entwicklung eines Modells, um das applikationsspezifische Potential von Lithiumbatterien im Allgemeinen und deren Komponenten im Speziellen bewerten zu können. Die Zielsetzung umfasst zudem die Herleitung und die präparative Bearbeitung von Forschungsschwerpunkten.

Die Bewertung ausgewählter Batterien wird in Kapitel 3 mittels der Benchmarkingmethode applikationsspezifisch durchgeführt. Auf Grundlage einer Sensitivitätsanalyse für batterieelektrische Fahrzeuge (EVs), hybridelektrische Fahrzeuge (HEVs) und einen autarken 4-Personenhaushalt mit einem Photovoltaik-Speichersystem wird abgeleitet, dass die betrachteten Applikationen unterschiedliche Anforderungen an den Speicher aufweisen:

- neben einer Erhöhung der Energiedichte, um die Reichweiten in derzeitigen Elektrofahrzeugen von etwa 100 km zu erweitern, sind die Reduktion der Investitionskosten und eine verbesserte Sicherheit unerlässlich, um batterieelektrische Fahrzeuge gegenüber konventionellen Kfz konkurrenzfähig zu gestalten.
- Speicher für hybridelektrische Fahrzeuge oder zukünftige Brennstoffzellenautos erfordern eine hohe Leistungsdichte, Effizienz und zyklische Lebensdauer in Verbindung mit optimierten Sicherheiten und Temperaturbereichen.
- Die Kriterien der Investitionskosten, des Ressourcenbedarfs, der Sicherheit, der Selbstentladung, der Effizienz und der Lebensdauer sind vordringliche Entwicklungsansätze für stationäre Speichersysteme.

Darüber hinaus können Ziel- und Mindestwerte sowie Priorisierungsfaktoren für die Anforderungen der Applikationen hergeleitet werden. Auf dieser Grundlage kommt die kennwertgestützte Bewertung der Speicher mittels Benchmarking zu folgenden Ergebnissen:

- Lithiumionenbatterien stellen den einzigen Batterietyp dar, der alle Mindestanforderungen für den Einsatz in batterieelektrischen Fahrzeugen erfüllt. Eine Optimierung der Energiedichte, der Investitionskosten, des Ressourcenbedarfs und der Sicherheit sind vordringlich.
- Sie weisen zudem die höchsten Faktoren der Speicher für die Applikation in hybridelektrischen Fahrzeugen auf, wobei die Optimierung der Sicherheit ein wichtiges Optimierungsfeld darstellt.
- In dem stationären System ist der Einsatz von Lithiumionenbatterien ebenfalls interessant. Entwicklungsbedarf besteht im Rahmen der Investitionskosten, der zyklischen Lebensdauer, des Ressourcenbewertungsfaktoren sowie der Sicherheit.

In der identifizierten Lithiumbatterietechnologie kann eine Vielzahl unterschiedlicher Anoden, Kathoden, Elektrolyte und Passivkomponenten eingesetzt werden. Um die limitierenden Komponenten einzugrenzen und deren Potential in resultierenden Batterien abzuschätzen, befasst sich Kapitel 4 mit der Herleitung eines Modells für die Bewertung der verschiedenen Komponenten. Auf Grundlage einer Literaturstudie werden die Einflüsse der verschiedenen Elemente auf die Anforderungen Energiedichte, Leistungsdichte, Sicherheit, Lebensdauer, Kosten und Rohstoffe beschrieben und limitierende, zugängliche Kennwerte definiert. Dabei wird der Stand der Technik bezüglich kommerzieller und in der Forschung befindlicher Systeme berücksichtigt. Die eingesetzten Elektrodenaktivmaterialien haben Einfluss auf alle genannten Anforderungen. Die Bewertung erfolgt anhand der folgenden Kennwerte:

- für gravimetrische und volumetrische Energiedichte werden die modellierten Daten von 18650-Zellen mit Referenzelektroden (Si beziehungsweise $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$) verwendet. Daneben stellt die Reichweite eines modellierten batterieelektrischen Fahrzeugs einen Indikator für die Energiedichte dar.
- Die Leistungsdichte wird anhand des Partikelradius für einen Peakentladepuls in hybridelektrischen Fahrzeugen bewertet. Dieser wird aus den gemittelten Lithiumdiffusionskoeffizienten \tilde{D}_{Li} der lithiierten Materialien berechnet. Die Möglichkeit der Reduzierung des Partikeldurchmessers ist mit der Potentiallage der Elektrode im Vergleich zum Stabilitätsfenster eines konventionellen Elektrolyten gekoppelt, der durch den Kennwert ΔU erfasst wird. Das Potential des Aktivelektrodenmaterials U ist ein zusätzlicher Indikator wie viele Zellen für die Bereitstellung einer definierten Systemspannung benötigt werden.
- Die Sicherheit von Lithiumbatterien wird signifikant durch die Zersetzung des Kathodenaktivmaterials und der thermischen Oxidation des Elektrolyten an der Kathode beeinflusst. Etwa zwei Drittel der generierten Reaktionswärme der thermischen Degradation der Batterie stammen aus diesen Reaktionen. Um die Stabilität des reinen Aktivmaterials zu bewerten, wird die Dekompositionstemperatur T_{Dekomp} der geladenen Kathode herangezogen. Zusätzlich fließt der maximal nutzbare Lithierungsgrad $x_{\text{Li-rev}}$, bei dem das Material ohne die Freisetzung von O_2 oder anderen Degradationseffekten reversibel zyklisiert werden kann, in die Analyse ein. Das Ausmaß der Elektrolytoxidation wird durch die Starttemperatur T_{Onset} und die Enthalpie ΔH der thermischen Reaktion eines konventionellen Elektrolyten mit der Kathode erfasst. Zudem wird die Sicherheit durch die thermische Reduktion des Elektrolyten an der Anode beeinflusst (1/3 der Wärmetönung). Diese Reaktion wird durch die Starttemperatur der Anoden-SEI-Zersetzung T_{Onset} sowie der Enthalpie der Reaktion ΔH mit dem Elektrolyten bewertet.
- Die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gegenüber den Elektrodenpotentialen ΔU , der Volumeneffekt ΔV und der maximal nutzbare Lithierungsgrad $x_{\text{Li-rev}}$ der Kathode sind limitierend für die Lebensdauer von Lithiumbatterien. Zudem liegt die Starttemperatur der thermischen Elektrolytreduktion T_{Onset} an der Anode signifikant unterhalb der Werte für die Kathode und muss daher mit berücksichtigt werden.
- Die Kostenbewertung erfolgt auf Grundlage der spezifischen Materialkosten $\$_{\text{kWh}}$ der enthaltenen, redoxaktiven Spezies. Diese bestimmen den Hauptteil der Rohmaterialkosten, welche derzeit etwa 30 % der Zellkosten ausmachen. Um Zielkosten von 100 €/kWh auf Zellebene zu erreichen, müssen die Rohmaterialkosten der Elektrode unterhalb von 17,2 $\$/\text{kWh}$ liegen.
- Die zugänglichen Ladungsmengen aus den Rohstoffreserven und der jährlichen Förderung für die jeweilige Elektrode stellen Faktoren für die Rohstoffbewertung dar. Diese Werte geben Auskunft darüber, ob die derzeitige Förderung und die erschlossenen Reserven der enthaltenen Rohstoffe ausreichen, um eine erhöhte Batterieproduktion abzudecken.

Elektrolyte beeinflussen die Leistungsdichte, die Sicherheit und die Lebensdauer von Batterien maßgeblich. Es werden dabei die folgenden Kennwerte berücksichtigt:

- die thermische Stabilität gegenüber Graphitanoden T_{Onset} sowie der Flammpunkt T_F und die Siedetemperatur T_{Sdp} bilden die Grundlage für die Sicherheitsbewertung.
- Die Leistungsdichte wird hauptsächlich durch die Gesamtionenleitfähigkeiten bei 20°C $\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}$ und -20°C $\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}$, die Lithiumtransportzahl t_{Li} und die minimale Einsatztemperatur T_{min} beeinflusst.
- Der Einfluss des Elektrolyten auf die Lebensdauer der Batterie wird mit Hilfe des kathodischen φ_{Red} und anodischen Stabilitätsfensters φ_{Ox} sowie der Hydrolysestabilität vsH_2O und der Korrosionseigenschaften gegenüber Al vsAl bewertet.

Im Rahmen der Bewertung von Passivkomponenten haben Stromkollektoren merklichen Einfluss auf die Leistungsdichte, die Lebensdauer und die Kosten von LiBs. Die Verlustleistung in einer Modellzelle P_{Loss} , bei einer definierten Stromdichte fließt in die Bewertung der Leistungsdichte ein. Der Anteil macht entsprechend der Annahmen in derzeitigen Zellen etwa 7 % der gesamten Verlustleistung auf Zellebene aus. Zudem beeinflussen die Legierungsbildung mit Li, die anodische Stabilität und der Rohstoffpreis die Eigenschaften von Kollektormaterialien.

Die Bewertung der Komponenten von Lithiumbatterien erfolgt in Kapitel 5 aufgeteilt in Interkalationskathoden und -anoden, Konversionselektroden, Elektrolyte sowie Stromkollektoren auf Grundlage des hergeleiteten Modells. Die in Kapitel 3 charakterisierten Mindest- und Zielwerte für elektrochemische Speicher in batterieelektrischen und hybrid-elektrischen Fahrzeugen sowie stationären Applikationen dienen zusätzlich dazu, Ausschlusskriterien für die jeweiligen Komponenten zu identifizieren. Interkalationskathoden können in Schichtverbindungen, Spinelle und polyanionenhaltige Strukturen (Olivine) unterteilt werden. Folgende Kathoden weisen Kennwerte auf, die zu einem Ausschluss führen:

- für die Schichtverbindungen LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ resultiert die Beschränkung des minimalen Lithiierungsgrades $x_{\text{Li- rev}}$ aus der O_2 -Freisetzung sowie der verstärkten Reaktivität mit dem Elektrolyten. Für LiNiO_2 kommt eine hohe Reaktionsenthalpie der thermischen Oxidation des Elektrolyten (ΔH) hinzu. Beide Effekte bedingen die intrinsischen Sicherheitsprobleme der Materialien, die zu einem Ausschluss für alle betrachteten Anwendungen führen.
- Zusätzlich zum Sicherheitsaspekt weisen LiCoO_2 , LiNiO_2 und $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ aufgrund der hohen Co- bzw. Ni-Anteile hohe kathodenspezifische Investitionskosten ($\$_{\text{kWh}}$) auf, weshalb sie für die Applikation in batterieelektrischen Fahrzeugen und stationären Anwendungen ausgeschlossen werden.
- Der Co-Anteil in LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ führt zu geringen Rohstoffbewertungsfaktoren, die eine Verwendung in stationären Applikationen ausschließen.

Die betrachteten Interkalationsanoden können grundlegend in kohlenstoff- und metalloxid-basierte Materialien unterteilt werden. Kohlenstoffanoden weisen relativ geringe Starttemperaturen der thermischen Elektrolytreduktion von etwa 80 °C auf. Im Gegensatz zu den Interkalationskathoden können die Sicherheitsaspekte durch die Stabilisierung der Elektroden Elektrolytgrenzfläche gelöst werden. Daher erfolgt kein grundlegender Ausschluss für die Materialien. Zusätzlich sind die spezifischen Kosten von Kohlenstoffnanoröhren (SwCNTs) aufgrund des aufwendigen Produktionsprozesses sehr hoch. Dies führt zu einem Ausschluss für alle betrachteten Applikationen. Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) wird aus demselben Grund für die Applikation in batterieelektrischen Fahrzeugen und stationären Anwendungen ausgeschlossen.

Die Bewertung der Konversionskathoden Sauerstoff und Schwefel ergibt, dass die Materialien gegenüber Interkalationselektroden deutlich erhöhte Energiedichten gewährleisten. Bezüglich der volumetrischen Energiedichte zeigen S-Elektroden, aufgrund der geringen Stempfdichte jedoch geringere Werte als die meisten Interkalationskathoden. Die Leistungsbewertung spricht dafür, dass Interkalationskathoden höhere Leistungsdichten aufweisen als Konversionskathoden. Deren Einsatz in hybridelektrischen Fahrzeugen wird daher ausgeschlossen. Derzeitige Li_2O_2 -Zellkonzepte basieren auf Li-Anoden. Der Ausschluss von Lithiumschwefel- Li_2S und Lithiumsauerstoffbatterien Li_2O_2 ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Konversionskathoden intrinsische Sicherheitsprobleme aufweisen, die mit den Schmelzpunkten der Aktivmaterialien (S und Li) beziehungsweise der erhöhten Reaktivität der Elektroden gegenüber dem Elektrolyten (Li, Li_2O_2 , O_2) begründet sind.

Im Rahmen der Analyse von Konversionsanoden werden Übergangsmetallverbindungen, Legierungen und Lithiummetall berücksichtigt. Innerhalb der Stoffklasse der Legierungselektroden werden Sn- und Si-basierte Systeme als potentielle Kandidaten identifiziert. Die Sicherheitsbewertung der Materialien führt zu einem Ausschluss von Li- und Sn-Anoden, aufgrund ihrer geringen Schmelzpunkte. Für Sn-Elektroden kann diese Problematik durch die Einführung der Intermetalllegierung Ni_3Sn_4 mit einem erhöhten Schmelzpunkt gelöst werden. Diese weisen allerdings vergleichbare Energiedichten mit Graphitanoden auf. Während die Energiedichte der restlichen Materialien gegenüber Interkalationsanoden deutlich erhöht ist, tritt ein um zwei Größenordnungen erhöhter Volumeneffekt (ΔV) der Konversionsmaterialien auf, der es nötig macht, nanodimensionierte Aktivmaterialpartikel einzusetzen.

Elektrolyte für Lithiumbatterien können in konventionelle organische Lösungsmittellektrolyte, ionische Flüssigkeiten, Polymerfestelektrolyte, Polymergele auf Basis von konventionellen organischen Lösungsmitteln oder auf Basis von ionischen Flüssigkeiten sowie kristalline und anorganische Festelektrolyte unterteilt werden. Die Analyse resultiert in einem eingeschränkten Potential von organischen und anorganischen Festelektrolyten. Dabei geben die Werte der reinen Materialien, die bei der quantitativen Analyse berücksichtigt werden, Anlass zum Ausschluss der organischen Polymerfestelektrolyte. Die anorganischen Spezies können aufgrund der Ausbildung von Kontaktwiderständen nur mit Elektroden eingesetzt werden, die einen minimalen Volumeneffekt aufweisen.

Als Stromkollektoren werden Fe, Cr und Ni aufgrund von Konversionsreaktionen mit Li als Anodenstromkollektoren bzw. der ungenügenden anodischen Stabilität und Polymerisationsreaktionen mit dem Elektrolyten als Kathodenstromkollektoren ausgeschlossen. Graphit weist aufgrund der geringen Leitfähigkeit die höchsten Verlustleistungen (P_{Loss}) auf und wird daher nicht in die Bewertung aufgenommen. SwCNTs werden aufgrund der hohen Kosten keine hohen Potentiale zugeordnet.

Aus der kennwertgestützten quantitativen Bewertung gehen verschiedene relevante Zellsysteme für die Applikationen hervor. Folgende Komponenten sind für batterieelektrische Fahrzeuge besonders geeignet:

- Eine Kombination aus Si-Anoden und $\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ - beziehungsweise $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Kathoden können die höchsten Reichweiten in dem modellierten Fahrzeug erreichen (300 bis 500 km auf Zellebene) und weisen geringe spezifische Materialkosten auf (9,1 bzw. 6,5 $\$/\text{kWh}$).
- Alternativ können Graphitanoden eingesetzt werden, die verglichen zu Si geringere Energiedichten jedoch eine höhere Lebensdauerbewertung aufweisen.
- Aufgrund der ausreichenden Sicherheits- und Lebensdauerbewertungen und hohen Leistungsdichtebewertung von Gelen auf Basis organischer Lösungsmittel sind diese vorteilhaft in den Zellen auf Basis der Kompositkathoden.
- Im Zusammenhang mit der hohen Zellspannung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ basierten Systeme ist der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer hohen anodischen Stabilitäten vordringlich.
- Cu und Al sind aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeiten, der relativ geringen Kosten und den ausreichenden kathodischen beziehungsweise anodischen Stabilitätsfenstern die einzigen Materialien, die als Anoden- beziehungsweise Kathodenstromkollektor in batterieelektrischen Fahrzeugen eingesetzt werden können.

Zellsysteme für hybridelektrische Fahrzeuge werden folgende Komponenten zugeordnet:

- Die Zelle auf Basis von LiFePO_4 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hat aufgrund der hohen abgeleiteten Leistungsdichte, in Kombination mit hohen Sicherheits- und Lebensdauerbewertungen das höchste Potential für die Applikation in hybridelektrischen Fahrzeugen.

- Die geringe Zellspannung führt dazu, dass konventionelle organische Lösungsmittel-elektrolyte in Zusammenhang mit deren hoher Leistungsdichtebewertung als Elektrolytssystem geeignet sind.
- Wie für die Zellen in batterieelektrischen Fahrzeugen kommt lediglich der Einsatz von Cu und Al als Anoden- und Kathodenstromkollektor in Frage.

Die folgenden Komponenten werden Zellen für stationäre Systeme zugeordnet:

- Die relativ hohen Kosten und geringen Reservenbewertungsfaktoren für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ führen im Gegensatz zur allgemeinen Literaturansicht zu einem Ausschluss des Materials für stationäre Applikationen. Stattdessen wird der Einsatz von TiO_2 als Anode mit LiFePO_4 als vorteilhaft für stationäre Batterien bewertet.
- Die hohen Lebensdauer- und Sicherheitsbewertungsfaktoren von ionischen Flüssigkeiten sind Faktoren, die für die Verwendung im stationären Batteriesystem sprechen. Aufgrund der geringen Spannung ist ebenfalls der Einsatz konventioneller organischer Lösungsmittelgele oder reiner organischer Lösungsmittel interessant. Diese weisen im Allgemeinen geringere Materialkosten auf.
- Neben den konventionellen Stromkollektormaterialien Cu und Al, ist die Einführung von Edelstahl (SS304) vorteilhaft, da dieser als bipolarer Kollektor eingesetzt werden kann.

Auf Grundlage der durchgeführten Analyse der Lithiumbatteriekomponenten können folgende, vordringliche Fragestellungen abgeleitet werden:

- 1) die Entwicklung eines Degradationsmodells für die Elektroden $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Si und Graphit, deren Potential außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt,
- 2) die Verbesserung der ionischen Gesamtleitfähigkeit sowie der Transportzahl von hochvoltstabilen ionischen Flüssigkeiten für die Applikation in batterieelektrischen Fahrzeugen und stationären Systemen.

Im Rahmen von Fragestellung 1) wird in Kapitel 6.1 ein Alterungsmodell für Lithiumionenzellen hergeleitet. Auf Grundlage der literaturbasierten Auswertung verschiedener Degradationsmodelle und Alterungsexperimente an laborskalierten und kommerziellen Zellen, wird häufig das diffusionskontrollierte Wachstum der Solid Electrolyte Interface (SEI) zwischen Anode und Elektrolyt als der limitierende Degradationsprozess beschrieben. Der Mechanismus hat einen parabolischen Zusammenhang zwischen der Kapazitätsabnahme und der Widerstandszunahme mit der Zeit beziehungsweise der durchgesetzten Ladungsmenge zur Folge. Für die betrachteten Studien kann eine lineare Korrelation zwischen dem Gesundheitszustand des Widerstandes SoH_R und dem Gesundheitszustand der Kapazität SoH_Q gefunden werden. Anhand zyklischer Alterungsexperimenten an Hochvoltkathoden ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, 3,5-5 V) wird ebenfalls ein parabolischer Zusammenhang für die Kapazitätsabnahme und die Widerstandszunahme zur durchgesetzten Ladungsmenge und eine lineare Beziehung zwischen SoH_Q und SoH_R erhalten. Auf dieser Grundlage wird ein Degradationsmodell für Kathoden entwickelt, die ein Redoxpotential außerhalb des Stabilitätsfensters des eingesetzten Elektrolyten aufweisen. In Analogie zu den Modellen für anodenlimitierte Systeme ist die Diffusion des Elektrolyten durch die bestehende Kathodenoberflächenschicht (SEI) und der anschließenden Oxidation an der Kathodenoberfläche limitierend. Die lineare Korrelation zwischen SoH_Q und SoH_R kann durch die Abhängigkeit beider Größen von der Änderung der Schichtdicke hergeleitet werden. Der vorliegende Ansatz zeigt, dass, sobald ein Elektrolyt thermodynamisch instabil gegenüber dem Potential der Kathode ist, die Elektrolytoxikation auch nach der Bildung von Oberflächenschichten berücksichtigt werden muss. Der Einsatz hochvoltstabiler Elektrolyte ist unerlässlich, um sowohl die Lebensdauer als auch die Sicherheitskennwerte von Hochvoltkathoden zu optimieren.

Fragestellung 2) befasst sich in Kapitel 6.2 mit der Charakterisierung der neuen ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyte *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-5-cyanotrazolid [BuMePy][C₂N₅] und *N*-Ethyl-*N*-methylimidazolium-5-cyanotrazolid [EtMeIm][C₂N₅] mit Lithiumbis-oxalatoborat LiBOB als Lithiumsalz. Die Ermittlung der Kennwerte der Elektrolyte lässt die Bewertung des neuen Systems anhand des entwickelten Modells zu. Demnach ist die geringe kathodische Stabilität ($\varphi_{Red} = 1,4$ V) problematisch für die Anwendung der Verbindungsklasse als Elektrolyt. Diese könnte jedoch durch die Bildung von Oberflächenschichten durch die partielle Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten an realen Anoden erhöht sein. Solche bieten eine plausible Erklärung für die diffusionskontrollierte Abnahme der Stromdichte bei hohen Potentialen und bei aufeinanderfolgenden Zyklen während der Cyclovoltammetrie an Pt-Elektroden. Die hohe Stabilität gegenüber Oxidation ($\varphi_{Ox} = 5,8$ V) von [BuMePy][C₂N₅] zeigt, dass die ionische Flüssigkeit für die Anwendung mit Hochvolt-kathoden (z.B. LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄) vorteilhaft gegenüber anderen Elektrolyten ist. Im Vergleich zu dem aussichtsreichsten Vertreter der Stoffgruppe von ionischen Flüssigkeiten [BuMePy][FSI]/LiFSI ist die Leitfähigkeit der [C₂N₅] basierten ionischen Flüssigkeit erhöht. Diese ist auf Basis der übereinstimmenden T_g -skalierten Auftragung der Leitfähigkeiten für verschiedene LiBOB-Konzentrationen sowie der linearen Korrelation zwischen Viskosität und Leitfähigkeit in der Waldenauftragung der reinen ionischen Flüssigkeiten hauptsächlich durch den viskosen Fluss der Elektrolyte begrenzt.

Auf Grundlage der durchgeführten Arbeiten können folgende Kernaussagen getroffen werden:

- Schwefelkathoden sind bezüglich ihrer Sicherheitseigenschaften und der volumetrischen Energiedichte ungeeignet für die betrachteten Anwendungen,
- Lithium- und Zinnanoden sowie LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ und LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ können aufgrund ihrer Sicherheitseigenschaften ebenfalls nicht eingesetzt werden,
- organische beziehungsweise anorganische Festelektrolyte sind aufgrund der geringen Leitfähigkeiten beziehungsweise der Ausbildung von Kontaktwiderständen bei der Zyklisierung nicht für den Einsatz in großskalierten Zellen geeignet,
- es ist möglich die Energiedichte derzeitiger LiBs etwa auf das Doppelte zu erhöhen,
- bei einer Optimierung der Rohstoffparameter der Elektroden können die Kosten deutlich reduziert werden,
- neue Zellkonzepte erfordern eine Stabilisierung der Elektrodenelektrolytgrenzfläche, um eine ausreichende Lebensdauer, Leistungsdichte und Sicherheit zu gewährleisten,
- sobald ein Elektrolyt thermodynamisch instabil gegenüber dem Potential der Elektrode ist, treten auch nach der Bildung von stabilisierenden Oberflächenschichten irreversible Degradationsreaktionen auf.

Damit wurde die Zielsetzung erreicht, ein Modell für die Bewertung des applikations-spezifischen Potentials elektrochemischer Speicher im Allgemeinen und deren Komponenten im Speziellen zu implementieren und anzuwenden.

8 Anhang

8.1 Verzeichnisse

8.1.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: oben: Anteil der verschiedenen Batterietypen bezogen auf die Anzahl der produzierten Zellen im Jahr 2010 ^{9(pp81-100)} ; unten: Verwendung von Lithiumbatterien zwischen den Jahren 2000 und 2010 und prognostizierter Wert für 2015 ¹²	2
Abbildung 2: Aufstellung verschiedener Lithiumbatteriekonzepte.	5
Abbildung 3: Schematisierte Entladung einer LiB auf Basis von Interkalationselektroden.....	6
Abbildung 4: oben: verschiedene LiB-Batterietypen: a: zylindrisch, b: prismatisch, c: Knopfzelle, d: Flachzelle des Pouchbagtyps ²⁹ ; unten: Skizzierung des Aufbaus eines Elektrodenkomposits.	7
Abbildung 5: Schematisierung der Anteile des Spannungsabfalls an der Batteriespannung in Abhängigkeit von der Entladetiefe der Batterie.	12
Abbildung 6: Spannungsverlauf (schwarze Linie) in Abhängigkeit von der Zeit vor und nach einem Strompuls (graue Linie) in einer Li/LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ -Zelle.	14
Abbildung 7: Ausgewählte Skala für die Bewertung der gravimetrischen Energiedichte für Speicher in EVs.....	20
Abbildung 8: Ausgewähltes Spinnendiagramm für die Bewertung von Pb-LongLife-Batterien für den Einsatz in EVs. Die Größen werden im Kapitel 3 definiert.	22
Abbildung 9: Übersicht der Applikationsfelder elektrochemischer Speichersysteme.....	25
Abbildung 10: Schematisierter Antriebsstrang des EV-Modells. Links: Speicher besteht aus Speicher und Wandler-Komponente. Rechts: Energiespeicher stellt eine Komponente dar.	26
Abbildung 11: Abhängigkeit der maximalen Leistung des Speichers (graue Linie) und des Energieverbrauchs (schwarze Linien) am Speicher in Abhängigkeit von der Automobileermasse für das EV-Modell mit einem Wirkungsgrad von 85 % nach dem neuen europäischen Fahrzyklus.....	27
Abbildung 12: Abhängigkeit der Reichweite von der Energiedichte des Speichers für verschiedene Entladetiefen (<i>DoD</i>) für das EV-Modell mit einem Batteriegewicht von 200 kg und einem Energieverbrauch von 12,2 kWh/100km.	28
Abbildung 13: Abhängigkeit der EV-Reichweite von der volumetrischen Energiedichte (E_V) und dem Batterievolumen (V_{Bat}) bei einer Zyklientiefe von 80 %, einem Energieverbrauch von 12,2 Wh/km und einer Speichermasse von 200 kg.....	29
Abbildung 14: Abhängigkeit der notwendigen Leistungsdichte des Speichers von der Speichermasse und der Peakleistungsdichte des Elektromotors bei einem Wirkungsgrad vom Speicher zum Elektromotor von 89 % und einer einberechneten Alterungsreserve von 80 %.....	29
Abbildung 15: Entladungstiefe während einer 2-minütigen Pulsentladung in Abhängigkeit von der Peakleistung und der Energiedichte des Speichers für eine Speichermasse von 200 kg und einen Wirkungsgrad vom Speicher zum Elektromotor von 89 %.....	30
Abbildung 16: Ladeleistung und Ladestromstärke für unterschiedliche Netzspannungen in Abhängigkeit von der Energiedichte des Speichers für eine Ladezeit von 0,83 h, einer Batteriemasse von 200 kg und eines Ladungswirkungsgrades von 90 %.	31
Abbildung 17: Zyklenzahl des Speichers in Abhängigkeit von der jährlichen Kilometerleistung und der kalendarischen Lebensdauer für einen Speicher mit 14 kWh.....	32
Abbildung 18: Notwendige Zyklenzahl bis zum Lebensende des Speichers in Abhängigkeit von der Speicherenergie (bzw. der Energiedichte bei einer Speichermasse von 200 kg) für eine Jahreskilometerleistung von 30.000 km und eine Laufzeit von 20 Jahren.	32

Abbildung 19: Investitionskosten und Energieverbrauch des Speichers in Abhängigkeit von der Speichereffizienz für das EV-Modell.	33
Abbildung 20: Zeitlicher Energieverlust eines Speichers mit 14 kWh in Abhängigkeit von der Selbstentladung.....	33
Abbildung 21: Investitionskosten für den Speicher in Abhängigkeit von den Kosten pro kWh für unterschiedliche Speichergößen.	34
Abbildung 22: Priorisierung der Anforderungen für die Applikation von Energiespeichern in EVs.	35
Abbildung 23: Antriebsstrang des betrachteten DMFC-Batteriehybrids ⁴³	36
Abbildung 24: Lastzyklus für den Zyklus des Energiespeichers im DMFC Hybrid, extrahiert aus ⁴³	37
Abbildung 25: Abhängigkeit der maximalen Zyklientiefe (DoD) von der Energiedichte (E_m) des Speichers und der Speichermasse (m_{Bat}) für einen maximalen Energiedurchsatz von 420 Wh und einem Speicherwirkungsgrad von 97 %.....	38
Abbildung 26: Maximale Zyklientiefe (DoD) in Abhängigkeit von der volumetrischen Energiedichte (E_v) und dem Speichervolumen für einen Energiedurchsatz von 420 Wh und einen Speicherwirkungsgrad von 97 %.....	38
Abbildung 27: Peakleistungsdichte in Abhängigkeit von der Speichermasse für das HEV-Modell unter Berücksichtigung von maximalen Peakleistungen von 5.185 W und -12.084 W.	39
Abbildung 28: Entladungstiefe während einer 1-minütigen Pulsentladung mit einer Peakleistung von 12,084 kW in Abhängigkeit von der Speichermasse und der Energiedichte des Speichers bei einem gleichbleibenden Speicherwirkungsgrad von 97 %.....	39
Abbildung 29: Nennkapazitätsdurchsätze pro Stunde in Abhängigkeit von der Energiedichte für verschiedene Speichermassen, für einen Energiedurchsatz von 581 Wh/h und einem Wirkungsgrad von 97 %.....	40
Abbildung 30: Nennkapazitätsdurchsätze bis zum Lebensende in Abhängigkeit von der Energiedichte und der Betriebsstunden des Hybrids für eine Speichermasse von 7,46 kg und einem Speicherwirkungsgrad von 97 %.....	40
Abbildung 31: Abhängigkeit der Zyklientiefe während eines Entladungsvorgangs in Abhängigkeit von der Speichereffizienz für einen Energiedurchsatz von 420 Wh für eine Energiedichte von 70 Wh/kg und eine Speichermasse von 7,46 kg.....	41
Abbildung 32: Priorisierung der Anforderungen für die Applikation von Energiespeichern in HEVs.....	42
Abbildung 33: Schaltkreis des autarken Photovoltaik-Speichersystems.	43
Abbildung 34: Zyklenzahl des Speichers in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des Speichers und der gewählten Entladetiefe (DoD) für einen Speicher mit 13,24 kWh bei einem Gesamtwirkungsgrad von 85 %.....	44
Abbildung 35: Gespeicherte Energiemenge in Abhängigkeit von der Selbstentladung des elektrochemischen Speichers für verschiedene Vorhaltezeiten (1 Monat bis 1 Jahr).....	45
Abbildung 36: Priorisierung der Anforderungen für die Applikation von Energiespeichern in stationären, autarken Systemen.	46
Abbildung 37: Übersicht von Systemen zur reversiblen Speicherung von elektrischer Energie (PCM, engl.: Phase Change Material).	47
Abbildung 38: Funktionsweise einer Redoxflussbatterie nach ⁶⁴	51
Abbildung 39: Übersicht derzeitiger Redoxflusssysteme.	52
Abbildung 40: Ragonediagramm für die bewerteten elektrochemischen Speicher mit Zielwerten für spezifische Energie und Leistung für EV und HEV aus Kapitel 3.2.....	55
Abbildung 41: Bewertung des Pb-LongLife Batterietyps für die Applikation im EV vor (oben) und nach (unten) der Einrechnung von Priorisierungsfaktoren.	57
Abbildung 42: Bewertung verschiedener elektrochemischer Speicher für die Applikation im EV vor (oben) und nach (unten) Einrechnen von Priorisierungsfaktoren.....	58

Abbildung 43: Bewertung verschiedener elektrochemischer Speicher für die Applikation im HEV nach der Einrechnung von Priorisierungsfaktoren.	59
Abbildung 44: Bewertung verschiedener elektrochemischer Speicher für die Applikation in stationären Systemen nach der Einrechnung von Priorisierungsfaktoren.	59
Abbildung 45: Links: Masseanteil der Komponenten einer 18650-LiB nach ⁸² . Rechts: Aus den Masseanteilen und den Dichten der Komponenten berechnete Volumenanteile einer 18650-LiB.	62
Abbildung 46: Theoretische (E_m^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete (E_{m-LiB} , blauer Balken) gravimetrische Energiedichten verschiedener Kathoden mit Si-Anoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die gravimetrische Energiedichte ($BW(E_m)$, schwarzer Balken).	64
Abbildung 47: Theoretische (E_v^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete (E_{v-LiB} , blauer Balken) volumetrische Energiedichten verschiedener Kathoden mit Si-Anoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die volumetrische Energiedichte ($BW(E_v)$, schwarzer Balken).	64
Abbildung 48: Theoretische (E_m^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete (E_{m-LiB} , blauer Balken) gravimetrische Energiedichten verschiedener Anoden mit $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die gravimetrische Energiedichte ($BW(E_m)$, schwarzer Balken).	65
Abbildung 49: Theoretische (E_v^0 , roter Balken) und für eine 18650-Zelle berechnete (E_{v-LiB} , blauer Balken) volumetrische Energiedichten verschiedener Anoden mit $Li_2MnO_3 \cdot LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ -Kompositkathoden sowie der Mindest- (100 km Reichweite) und Zielwert (500 km Reichweite) für das EV-Modell und der Bewertungsfaktor für die gravimetrische Energiedichte ($BW(E_v)$, schwarzer Balken).	65
Abbildung 50: Übersicht der Leitfähigkeitseigenschaften der Komponenten in einer LiB.	66
Abbildung 51: Abhängigkeit des gekoppelten Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur vom Ladungszustand (SoC) verschiedener Elektrodenmaterialien: $LiNiO_2$ (—, ¹⁰⁴); $LiCoO_2$ (---, ¹⁰⁴); Carbonfasern (—, ¹⁰⁹); natürlicher Graphit (---, ¹¹⁰).	68
Abbildung 52: Temperaturabhängigkeit des Li-Diffusionskoeffizienten für ein delithiierten Graphitanoden-komposit ⁹⁸ und eine α - $LiMnO_2$ -Schichtkathode ¹¹²	69
Abbildung 53: Aufstellung von gekoppelten Lithium-Diffusionskoeffizienten verschiedener Kathodenmaterialien bei Raumtemperatur, bei einem SoC von 0 %.	70
Abbildung 54: Übersicht von Transportwegen in Interkalationskathodenmaterialien auf Grundlage von ¹¹³	70
Abbildung 55: Aufstellung von Lithiumdiffusionskoeffizienten verschiedener Anodenmaterialien bei Raumtemperatur und bei einem SoC von 0 %.	71
Abbildung 56: Lithiumkonzentrationsgradient (c_{Li}) in Abhängigkeit von der Zeit (t) und dem Partikelradius vor (links) und nach (rechts) einem Ladepuls der Dauer t_1	72
Abbildung 57: Abhängigkeit des Lithiumgehalts x_{Li} eines 1D-Anodenpartikels aus Carbonfasern ($D_{Li} = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) vom Wegintervall r bei unterschiedlicher Ladepulsdauer bei einem Partikeldurchmesser von 5,5 μm	73
Abbildung 58: Abhängigkeit der Ladungsmenge ΔSoC , die während eines Ladungspulses eingelagert wird, in Abhängigkeit von der Ladepulsdauer für unterschiedliche Materialien. ...	74
Abbildung 59: Ladungsdurchsatz (ΔSoC) in Abhängigkeit von dem Partikelradius verschiedener Elektrodenmaterialien für eine Pulsbelastung: a) in einem hybridelektrischen Fahrzeug (HEV), b) in einem Elektroauto (EV) und c) in stationären Anwendungen. d) Aufstellung der maximalen applikationsspezifischen Partikeldurchmesser verschiedener Elektrodenmaterialien.	75
Abbildung 60: Lithiumdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von dem maximalen Partikeldurchmesser für HEVs.	76

Abbildung 61: Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte für ausgewählte Kathodenmaterialien. Roter Balken: Bewertungsfaktor für die Nennspannung der Verbindung; schwarzer Balken: Bewertungsfaktor für den maximalen Partikelradius der Verbindung für den Einsatz im HEV; blauer Balken: Bewertungsfaktor für die Stabilität des Elektrolyten bei der Nennspannung der Elektrode.	78
Abbildung 62: Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte für ausgewählte Anodenmaterialien. Roter Balken: Bewertungsfaktor für die Nennspannung der Verbindung; schwarzer Balken: Bewertungsfaktor für den maximalen Partikelradius der Verbindung für den Einsatz im HEV; blauer Balken: Bewertungsfaktor für die Stabilität des Elektrolyten bei der Nennspannung der Elektrode. HOPG: Highly Ordered Pyrolytic Graphitanoden.	79
Abbildung 63: Aufstellung der Einflussfaktoren auf die Leistungsdichte für LiB-Elektrolyte.	81
Abbildung 64: Thermisch abhängige Gesamtionenleitfähigkeit von Elektrolyten auf Basis eines binären, konventionellen organischen Lösungsmittelgemischs (EC/DMC: 1/1) mit verschiedenen Lithiumsalzen: Lithiumperchlorat (1M, —); Lithiumhexafluorophosphat (1M, ...) ¹⁵⁷ sowie eines tertiären Lösungsmittelgemischs (EC/DMC/DEC/GBL/LiPF ₆ : 1/1/1/1M, —) ¹⁵⁹ . EC: Ethylencarbonat, DMC: Dimethylcarbonat, GBL: γ -Butyrolacton, DEC: Diethylcarbonat.	84
Abbildung 65: Thermische Abhängigkeit der Gesamtionenleitfähigkeit verschiedener Elektrolyte für LiBs: Elektrolyt auf Basis eines organischen Lösungsmittels (—, EMC / EC / LiPF ₆ : 3/7/1M) ¹⁶⁰ ; Polymergelelektrolyte auf Basis eines organischen Lösungsmittels (—, PVdF / EC / PC / LiPF ₆ : 7/43/43/7) ¹⁶¹ ; ionische Flüssigkeit (—, [BuMelm][BF ₄] + 0,33 mol/kg LiBF ₄) ¹⁶³ ; Amorpher Festelektrolyt (—, 70Li ₂ S·30P ₂ S ₅) ¹⁶⁴ ; Polymergelelektrolyte auf Basis einer ionischen Flüssigkeit (... , PVdF / [EtOMeMePy][TFSI] / SiO ₂ -nano / LiTFSI 30/70/ 5 m-% / 0,41 mol/kg) ¹⁵² ; Polymerfestelektrolyt (—, PAN + LiBOB : 1/1) ¹⁷¹ ; kristalliner Festelektrolyt (... , Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂) ¹⁷² . EC: Ethylencarbonat, EMC: Ethylmethylcarbonat, PVdF: Polyvinylidenfluorid, PC: Propylencarbonat, PAN: Polyacrylnitril.	87
Abbildung 66: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lithiumsalzkonzentration für verschiedene Elektrolyte: ionische Flüssigkeit (Lithiumtetrafluoroborat in Ethylmethylimidazolium Tetrafluoroborat, —) ¹⁴⁸ ; organisches Lösungsmittel (Lithiumperchlorat in Propylencarbonat, • • •) ¹⁷⁶ ; Polymerfestelektrolyt (Lithiumperchlorat in Polyethylenoxid, — — —) ^{177(p245)}	89
Abbildung 67: Thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit für unterschiedliche Salzkonzentrationen für die ionische Flüssigkeit Ethylmethylimidazoliumtetrafluoroborat mit 0 M (—), 0,5 M (...), 1 M (---) und 1,5 M (---) Lithiumtetrafluoroborat (schwarze Linienschar) ¹⁴⁸ ; und für ein Polyvinyliden-co-hexafluoropropylen Copolymer mit der ionischen Flüssigkeit Methylpropylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid mit 0,1 M (—), 0,2 M (...), 0,5 M (---) und 1 M (---) Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (graue Linienschar) ¹⁵¹	90
Abbildung 68: Korrelation zwischen Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C und abgeleiteter Lithiumionenleitfähigkeit bei 20 °C.	91
Abbildung 69: Korrelation zwischen Gesamtionenleitfähigkeit bei 20 °C und bei -20 °C.	92
Abbildung 70: Faktoren für die Bewertung der Leistungsdichte für ausgewählte Elektrolyte. schwarzer Balken: Bewertungsfaktor für die Lithiumionenleitfähigkeit bei 20 °C; roter Balken: Bewertungsfaktor für die Lithiumionenleitfähigkeit bei -20 °C; blauer Balken: Bewertungsfaktor für die untere Grenztemperatur; grüner Balken: Bewertungsfaktor für die Lithiumtransportzahl.	92
Abbildung 71: Verlustleistung der kommerziellen LiB-A1 nach Datenblatt (—) und der Stromkollektorschichten nach Berechnung (...).	94
Abbildung 72: Berechnete Verlustleistungen für verschiedene Kollektormaterialien in einer LiB mit 40 Ah des Typs A1: Kupfer (—), Aluminium (—), Nickel (—), Chrom (—), Titan (—), Edelstahl (SS304, —) und Single walled Carbon Nanotubes (SwCNT, —).	95
Abbildung 73: Bewertungsfaktor der Leistungsdichte für ausgewählte Stromkollektormaterialien.	95

Abbildung 74: Übersicht der Einflüsse auf Alterungsphänomene in LiBs.	98
Abbildung 75: Übersicht der Einflussfaktoren auf den Parameter Zellchemie für die Degradation von LiBs.	100
Abbildung 76: Links: Symmetrie der d-Orbitale des Übergangsmetalls. Rechts: Energiediagramm der d-Orbitale des Übergangsmetalls mit unterschiedlichen Ligandenfeldgeometrien.	102
Abbildung 77: Kalendarische Alterung von kommerziellen 18650 NMC-LiBs. Durchgehende Linien: SoH_Q in Abhängigkeit der Lagerzeit (t) und Lagertemperatur (T). Gestrichelte Linien: SoH_Q und SoH_R in Abhängigkeit der Lagerzeit (t) und Lagertemperatur (T). Daten aus ²⁰² . EoL: Lebensende.	105
Abbildung 78: Potentialverlauf der Einzelelektroden einer $LiC_6/Li_{0.5}CoO_2$ -LiB bei Zyklisierung mit gealtertem Kathodenaktivmaterial ($\Delta n(Li_xCoO_2) = 0,5$). Die Aktivmaterialien Graphit C_6 , Lithium Li sind nicht degradiert. Die Lithiumcobaltoxidstoffmenge ist um 50 % vermindert.	107
Abbildung 79: Potentialverlauf der Einzelelektroden einer $LiC_6/Li_{0.5}CoO_2$ -LiB bei Zyklisierung mit gealtertem Lithiummaterial ($\Delta n(Li) = 0,5$). Die Aktivmaterialien Graphit C_6 und Lithiumcobaltoxid sind nicht degradiert. Die Lithiumstoffmenge ist um 50 % vermindert.	108
Abbildung 80: Zyklischer Abbau einer kommerziellen LiB bei unterschiedlichen Temperaturen ²²⁷	110
Abbildung 81: Abhängigkeit der zyklischen Lebensdauer vom mittleren SoC während der Zyklisierung einer kommerziellen $LiCoO_2$ /hard carbon 18650-LiB mit 1.250 mAh. Abbildung basierend auf ²³³	111
Abbildung 82: Abhängigkeit der zyklischen Lebensdauer von der Ladeprozedur ²²⁹	111
Abbildung 83: Simulationsergebnisse für den Kapazitätsverlust in Abhängigkeit von N_{Zykl} für zwei verschiedene Zyklientiefen DoD ¹²⁰	112
Abbildung 84: Simuliertes orts aufgelöstes Verhalten: links: einer zylindrischen 18650-Zelle (4,4 Ah, $LiFePO_4$ /Graphit) zum Ende der Zyklisierungsprozedur (5C – 15 min) ²³⁹ ; rechts: einer Pouchbagzelle (10 Ah, $LiCo_xNi_yMn_zO_2$ /Graphit) zum Ende der Zyklisierungsprozedur (5C – 10,8min) ¹⁹⁵	114
Abbildung 85: oben: Cyclovoltammogramm mit Rate von 0,1 mV/s; unten: dilatometrisches Antwortsignal für TIMREX-Graphit T200-2000 in PC/ES/ $LiClO_4$ (95/5 V-%, 1M) ²⁰⁵	116
Abbildung 86: Mikrorisse in zyklisierten $LiCoO_2$ -Kathodenpartikeln ²⁴³	117
Abbildung 87: Volumen von Elektrodenmaterialien (oben: Anoden, unten: Kathoden) für eine Kapazität von 50Ah. Die Grundfläche ist konstant, die Höhe h wird variiert. Gelb: lithiiert, blau: delithiiert.	119
Abbildung 88: Kumulierte Sicherheitsvorfälle kommerzieller LiBs von 1995 bis 2001 ²⁵⁸	121
Abbildung 89: Schema der Initiation des Thermal Runaway in LiBs.	122
Abbildung 90: Spezifische Reaktionsenthalpie (ΔH) der Reaktion des konventionellen organischen Elektrolyten ($LiPF_6$ -1M) mit verschiedenen Kathodenmaterialien bezogen auf die Masse des Kathodenmaterials in Abhängigkeit von der spezifischen Energiedichte (E_m) der Kathodenaktivmaterialien gegen Lithium ohne Berücksichtigung der Li-Masse: $LiMn_2O_4$: violette Markierung ^{278, 282} , $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$: orange Markierung ²⁷⁶ , $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$: NMC, blaue Markierung ²⁶² , $Li_{0.5}CoO_2$: grüne Markierung ^{275-276, 278} , $LiFePO_4$: rosa Markierung ^{276, 283} , $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$: NCA, rote Markierung ^{276, 284-285} , $LiNiO_2$: hellblaue Markierung ²⁰⁶	126
Abbildung 91: Thermische Zersetzung des Graphitanodenkomposits einer LiB in Abhängigkeit von der Temperatur ²⁸⁷	127
Abbildung 92: Reaktionsenthalpie ΔH (rot) und Starttemperatur T_{Onset} (blau) der Zersetzung von Li_xC_6 (■) und von $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ (▲) in Abhängigkeit von der umgesetzten spezifischen Energie (gegen SHE). Diagramm auf Grundlage von Untersuchungen von Yang (Li_xC_6) ²⁵⁷ und Tarascon et al. ($Li_{4+x}Ti_5O_{12}$) ²⁵⁶	128
Abbildung 93: Reaktionsenthalpie ΔH (rot) und Starttemperatur T_{Onset} (blau) der Zersetzung eines $Li_xNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ (NMC)-Kathodenmaterials in Abhängigkeit von dem Ladungszustand. Diagramm auf Grundlage von Untersuchungen von Haiyan et al. ²⁶²	129

Abbildung 94: Simulierter Anteil der erzeugten thermischen Energie aus der thermischen Zersetzung einer 18650-LiB (Graphit, LiCoO_2) mit 2,5 Ah und Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat/ LiPF_6 -(1/1/1M) Elektrolyt auf Grundlage von Literaturwerten für die thermische Zersetzung der Einzelkomponenten.	130
Abbildung 95: Aufstellung spezifischer Kosten ($\$_{kWh}$, roter Balken) und des Bewertungsfaktors ($\text{BW}(\$_{kWh})$, schwarzer Balken) für die Kostenbetrachtung verschiedener Elektrodenmaterialien für LiBs.	138
Abbildung 96: Bewertung für die Rohstoffbetrachtung von ausgewählten Elektrodenmaterialien für LiBs bezüglich der Jahresproduktion (roter Balken), den Rohstoffreserven (blauer Balken) und dem Mittelwert der beiden Faktoren (schwarzer Balken).	142
Abbildung 97: Skalierung der Faktoren für die Bewertung von Kathoden.	144
Abbildung 98: Skalierung der Faktoren für die Bewertung von Anoden.	147
Abbildung 99: Skalierung der Faktoren für die Bewertung von Elektrolyten.	148
Abbildung 100: links: Entladungskurve einer LiCoO_2 -Halbzelle mit Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M als Elektrolyt bei einer Rate von C/10 im 10. Zyklus zwischen 3,5 und 4,3 V ²⁵⁵ . Rechts: Kristallstruktur von LiCoO_2 ³²⁵	151
Abbildung 101: Bewertung von Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2).	152
Abbildung 102: Bewertung von Lithiumnickeloxid (LiNiO_2).	155
Abbildung 103: links: Entladekennlinie einer $\text{Li}_{0,28}\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Halbzelle bei 3,33 mAh/g ³³⁴ . rechts: Phasendiagramm von Li, O und Mn ²⁸¹	156
Abbildung 104: Bewertung von Lithiummanganoxid (LiMnO_2) mit (durchgehende Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Berücksichtigung des maximal nutzbaren Lithiierungsgrades $x_{\text{Li-rev}}$ für die Sicherheit des Materials.	158
Abbildung 105: Bewertung von Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$).	160
Abbildung 106: Bewertung von Lithiumnickelmangancobaltoxid ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, NMC).	162
Abbildung 107: Bewertung vom Komposit: Lithiummanganoxid-Lithiumcobaltnickeloxid ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$).	163
Abbildung 108: links: Entladungskennlinie einer $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ -Halbzelle mit einem Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M Elektrolyten bei C/2 ³⁵⁵ . Rechts: Wärmeentwicklung der thermischen Zersetzung einer geladenen (4,7 V, oben) und einer entladenen (2 V, unten) $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ -Kompositkathode mit einem Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M basierten Elektrolyten ³⁵⁷	164
Abbildung 109: Bewertung vom Lithiummanganspinell (LiMn_2O_4).	167
Abbildung 110: Bewertung des Lithiumnickelmanganspinells ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$).	168
Abbildung 111: links: Entladungskurve einer LiFePO_4 -Halbzelle mit Ethylencarbonat / Diethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M als Elektrolyt bei einer Rate von C/10 im 10. Zyklus zwischen 2,5 und 4,5 V ³⁸³ . Rechts: Kristallstruktur von LiFePO_4 -Olivin und FePO_4 ³⁷⁷	170
Abbildung 112: Bewertung von Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4).	171
Abbildung 113: Quantitative Bewertung ausgewählter Interkalationskathoden.	178
Abbildung 114: Qualitative Bewertung ausgewählter Interkalationskathoden.	179
Abbildung 115: a) Lithiumpositionen in Li_xC_6 -Ebene (●: Lithium; ○: Lithiumleerstelle). b) Mesomeriestrukturen von graphitischem Kohlenstoff. c) Lithiumpositionen in Li_xC_6 -Schichten. d) Ladungskennlinie einer MAG10-Graphitelektrode in einer Lithiumhalbzelle mit zugehörigen Li_xC_6 -Phasen ^{117(p280)}	181
Abbildung 116: Einflussfaktoren, Charakterisierung, Eigenschaften und Auswirkungen der Bildung der Solid Electrolyte Interface (SEI) auf der Anode.	182
Abbildung 117: Schematisierte Darstellung der Solid Electrolyte Interface auf kohlenstoffbasierten Elektroden.	183
Abbildung 118: Schema des Ladungstransports durch die SEI.	184
Abbildung 119: Bewertung der natürlichen Graphitanode.	185

Abbildung 120: Bewertung von Mesokohlenstoff-Mikrokugelanoden (MCMB).	186
Abbildung 121: Bewertung von Kohlenstoffnanoröhrenanoden (SwCNT).	188
Abbildung 122: Links: Entladungskennlinie einer SwCNT-Halbzelle auf Grundlage der Entladungskennlinie einer LiCoO ₂ /SwCNT-Vollzelle bei C/10 im ersten Zyklus mit Ethylencarbonat/ Propylencarbonat/ Diethylcarbonat/ LiPF ₆ : 1/1/2/1M ³⁸⁸ . Rechts: REM-Aufnahme von SwCNTs ³⁹² .	188
Abbildung 123: Links: Spinellstruktur von Li ₇ Ti ₅ O ₁₂ ¹¹³ . Rechts: Struktur des LiTiO ₂ -B Polymorph ⁴²⁷ .	189
Abbildung 124: Links: Zyklische Alterung einer Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄ -18650-Zelle auf Basis eines konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten bei 10 C und 5 C Entlade- und Laderate auf Grundlage der Ergebnisse von Zaghib et al. ^{435(pp277-291)} . Rechts: Entladungskennlinie einer Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ -Halbzelle bei C/10 mit Ethylencarbonat/ Ethylmethylcarbonat/ LiPF ₆ : 3/7/1,2M ²⁵⁶ .	190
Abbildung 125: Bewertung von Lithiumtitanat (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂).	191
Abbildung 126: Bewertung von Lithiumtitanoxid (TiO ₂).	192
Abbildung 127: Quantitative Bewertung von Interkalationsanoden.	196
Abbildung 128: Qualitative Bewertung ausgewählter Interkalationsanoden.	197
Abbildung 129: Aufstellung der betrachteten Konversionselektroden.	198
Abbildung 130: Temperaturverhalten von geladenen Li-S Zellen von Sion-Power mit verschiedenen Zellparametern nach 20 Zyklen (13,5 °C/min) ⁴⁵⁴ .	201
Abbildung 131: Bewertung von Schwefelkathoden.	202
Abbildung 132: Bewertung von Sauerstoffkathoden (Li ₂ O ₂).	205
Abbildung 133: Bewertung von Lithiumanoden.	208
Abbildung 134: Bewertung von Siliziumanoden.	211
Abbildung 135: Bewertung von Zinnanoden (schwarze Linie) und der Ni ₃ Sn ₄ -Intermetalllegierung (rote Linie).	213
Abbildung 136: Quantitative Bewertung von Konversionskathoden.	215
Abbildung 137: Quantitative Bewertung von Konversionsanoden.	216
Abbildung 138: Qualitative Bewertung von Konversionskathoden im Vergleich zu LiFePO ₄ , Kompositkathoden und LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ .	217
Abbildung 139: Qualitative Bewertung von Konversionsanoden im Vergleich zu Graphitanoden.	218
Abbildung 140: Substanzklassen von Elektrolyten und deren Auswirkung auf die Eigenschaften von LiBs.	220
Abbildung 141: Abhängigkeit der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten von der Lage des HOMO und LUMO und der Potentiallage von Anode (φ_{Anode}) und Kathode ($\varphi_{Kathode}$) nach der SEI-Bildung (η_{SEI}) auf Grundlage der Darstellung von Goodenough et al. ⁵¹⁶ .	221
Abbildung 142: Übersicht ausgewählter Anionen von Lithiumleitsalzen.	222
Abbildung 143: Gesamtionenleitfähigkeiten bei 20 °C für einen Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ Lithiumsalz: 1/2/1M -Elektrolyten (roter Balken) und Bewertungskennzahl für die Lithiumionenleitfähigkeit bei 20 °C (schwarzer Balken) für verschiedene Lithiumleitsalze.	223
Abbildung 144: Stabilität gegenüber Oxidation von Elektrolyten an Glaskohlenstoffelektroden (oranger Balken) und Pt-Elektroden (roter Balken) sowie die Bewertungskennzahl für die elektrochemische Stabilität (schwarzer Balken) verschiedener Lithiumsalze.	225
Abbildung 145: Starttemperatur der thermischen Zersetzung von konventionellen organischen Lösungsmittellektrolyten an geladenen kristallinen Graphitanoden (roter Balken) und die Bewertungskennzahl für die thermische Stabilität (schwarzer Balken) für verschiedene Lithiumsalze.	226
Abbildung 146: Bewertung der Lithiumleitsalze; a) Phosphate: LiPF ₆ (rot), LiFAP (grün) und LiPF ₄ C ₂ O ₄ (blau); b) Borate: LiBF ₄ (rot), LiBOB (grün), LiDFOB (blau) und LiC ₆ F ₅ O ₂ OB	

(schwarz); c) fluorierte, sulfonylbasierte Anionen: LiOTf (rot), LiTFSI (grün), LiBETI (blau) und LiFSI (schwarz); d) LiClO ₄ (rot) und LiC ₅ N ₄ CF ₃ (grün).	228
Abbildung 147: Chemische Strukturen von ausgewählten konventionellen organischen Lösungsmitteln.	229
Abbildung 148: Ionenleitfähigkeit verschiedener Elektrolyte mit 1 M LiPF ₆ bei 20 °C (roter Balken) und -20 °C (oranger Balken) sowie untere Temperaturgrenze (schwarzer Balken).	230
Abbildung 149: Bewertung von Elektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel mit verschiedenen Leitsalzen: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), abstrahierter Verlauf für Ethylencarbonat/ Diethylcarbonat/ Tetrahydrofuran/ Ethylmethylcarbonat/ LiFSI: 1/1/1/3/1M (rote Linie).	231
Abbildung 150: Chemischer Aufbau ausgewählter Kationen von ionischen Flüssigkeiten.	233
Abbildung 151: Elektrochemische Stabilität in V vs Li/Li ⁺ gegenüber Pt-Elektroden von ionischen Flüssigkeit basierten Elektrolyten mit Lithiumsalzen, die das Anion der ionischen Flüssigkeit enthalten: Reduktionspotential (roter Balken); Oxidationspotential (schwarzer Balken).	235
Abbildung 152: Bewertung von Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für [BuMePy][FSI]/LiFSI: 0,3 mol/kg (rote Linie).	236
Abbildung 153: Chemische Struktur verschiedener Polymerelektrolyte.	237
Abbildung 154: Bewertung von Elektrolyten auf Basis von Polymerfestelektrolyten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für PEO-b-(PMMA-ran-LiPMAA)/LiBOB: 1/3 (rote Linie).	239
Abbildung 155: Bewertung von Polymergelelektrolyten auf Basis konventioneller organischer Lösungsmittel: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte PVdF-HFP / LiClO ₄ (8) / PC,EC (60) (rote Linie). PVdF: Polyvinylidenfluorid, HFP: Hexafluoropropylen, PC: Propylencarbonat, EC: Ethylencarbonat.	241
Abbildung 156: Bewertung von Polymergelelektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für PAN-PMMA/LiTFSI/[BuMePy][TFSI] (rote Linie).	243
Abbildung 157: Bewertung von anorganischen, amorphen Festelektrolyten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für 70Li ₂ S·30P ₂ S ₅ (rote Linie).	246
Abbildung 158: Bewertung von anorganischen, kristallinen Festelektrolyten: Minimalwerte (schwarze Linie), Maximalwerte (grüne Linie), Werte für Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ (rote Linie).	248
Abbildung 159: Quantitative Bewertung für ausgewählte Elektrolyte aus den verschiedenen Substanzklassen: konventionelles organisches Lösungsmittel (blaue Linie); ionische Flüssigkeit (orange Linie); Polymergel auf Basis eines konventionellen organischen Lösungsmittels (grüne Linie); Polymergel auf Basis einer ionischen Flüssigkeit (violette Linie); anorganischer amorpher Festelektrolyt (schwarze Linie); anorganischer kristalliner Festelektrolyt (rote Linie).	251
Abbildung 160: Qualitative Bewertung der verschiedenen Elektrolytklassen.	252
Abbildung 161: Links: Veranschaulichung der Verwendung von Stromkollektoren in einer LiB mit Pouchbag-bauform. Rechts: Mikroskopische Aufnahmen der Anodenschicht einer kommerziellen LiB.	254
Abbildung 162: Schematischer Aufbau von Hochenergie- (HE, oben) und Hochleistungszellen (HP, unten).	254
Abbildung 163: Simulierte Stromdichteverteilung an den Elektroden in einer Pouchbagzelle mit einer Entladerate von 1C nach 0,5 h ¹⁹⁵ .	256
Abbildung 164: Cyclovoltammogramm von Aluminium in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF ₆ : 1/1/1M Elektrolyt bei 10 mV/s. Ausschnitt-oben: Vergrößerte Ansicht des Voltammogramms. Ausschnitt-unten: Chronamperogramm bei einer Spannung von 5V ⁶⁰³ .	257

Abbildung 165: Passivierung von Al in LiPF_6 basierten Elektrolyten.	258
Abbildung 166: Links: Cyclovoltammogramm von Cu in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat/ LiPF_6 : 1/1/1M, bei 10mV/s und 40°C. Ausschnitt: Vergrößerte Ansicht. Rechts: Chronamperogramm bei 3V und 40°C ⁶⁰³	260
Abbildung 167: Cu-Partikel bzw. Cu-Drähte in Anodenschicht.....	264
Abbildung 168: Qualitative Bewertung der identifizierten Stromkollektormaterialien für Lithiumbatterien.....	266
Abbildung 169: Auftragung des Kapazitätsverlusts gegen die Lagerzeit auf Grundlage der Ergebnisse zur kalendarischen Alterung von $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem organischen LiPF_6 basierten Elektrolyten bei 40 °C ⁴¹¹	282
Abbildung 170: Entwicklung des Gesamtwiderstandes in Abhängigkeit von der Lagerzeit und des SoC, bei dem der Widerstand ermittelt wird, für die kalendarische Alterung von $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem Ethylencarbonat/ Ethylmethylcarbonat/ LiPF_6 -Elektrolyten ⁶⁴²	283
Abbildung 171: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die kalendarische Alterung von $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ - (40 °C, blaue Linie) ⁴¹¹ und $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit organischen Elektrolyten (40 °C, schwarze Linie) ²⁰² sowie für die zyklische Alterung von $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit organischen Elektrolyten ⁶⁴¹	284
Abbildung 172: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die kalendarische Alterung in Abhängigkeit von der Temperatur: Oben: 18650- $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem organischen Elektrolyten mit 1,2 Ah bei 30 °C (schwarze Linie), 40 °C (dunkelgraue Linie), 50 °C (hellgraue Linie) und 60 °C (rote Linie) ²⁰² ; Unten: von $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem organischen Elektrolyten bei 15 °C (schwarze Linie), 30 °C (dunkelgraue Linie), 40 °C (hellgraue Linie) und 60 °C (rote Linie) ⁴¹¹	285
Abbildung 173: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die kalendarische Alterung von $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphit}$ -Vollzellen mit einem Polymerfestelektrolyt (schwarze Linie) ⁶⁴⁹ und einem organischen Lösungsmitttelektrolyten (graue Linie) ⁶³⁹	286
Abbildung 174: Kennlinie des ersten Formierungszyklus für eine $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzelle bei 0,1 C zwischen 3,5 und 5 V.	288
Abbildung 175: Differentielle Kapazität für die Ladung und Entladung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzelle im 2. Zyklus der Formierungsphase bei 0,1 C.	289
Abbildung 176: Verlauf von SoH_Q für eine Entladerate von C/2 (schwarze Linie) und 1C (rote Linie) in Abhängigkeit von dem durchlaufenen Zyklus für $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen.	290
Abbildung 177: Natürlicher Logarithmus des Kapazitätsverlusts in Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus der Zeit, entsprechend des Ausdrucks in Gl. 80 für die zyklischen Degradationsexperimente an $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen mit unterschiedlichen Entladeraten.	290
Abbildung 178: Ausschnitt der differentiellen Kapazität für die Ladung und Entladung der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzelle in Abhängigkeit von den durchlaufenen Nennkapazitätsdurchsätzen bei 1C.	291
Abbildung 179: oben: Ersatzschaltbild für die Auswertung der Impedanzspektren der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen unter Berücksichtigung des Elektrolytwiderstands $R(\text{El})$; von Oberflächenschichten $R(\text{SL})$, $\text{CPE}(\text{SL})$; des Ladungstransfers $R(\text{CT})$, $\text{CPE}(\text{CT})$ und der Diffusion in der Elektrode $\text{Zw}(\text{Diff})$. Unten: Impedanzspektren für die $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen für verschiedene Nennkapazitätsdurchsätze für eine Entladerate von C/2.	291
Abbildung 180: Abhängigkeit der Realteile des Widerstandes von der Zyklenzahl gemäß des Ersatzschaltbildes in Abbildung 179 für die eine Entladerate von C/2 (♦) und 1C (●).	292
Abbildung 181: Zusammenhang zwischen SoH_Q mit SoH_R für die zyklische Alterung von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Li}$ -Halbzellen für die eine Entladerate von C/2 (schwarz) und 1C (rot).....	293
Abbildung 182: Verlauf von SoH_Q (□) und der Coulombeffizienz (X) für die zyklische Alterung einer Li/Graphit-Halbzelle (schwarze Markierungen) und einer Graphit/ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Vollzelle (rote Markierungen) bei 1C/1C.	293

Abbildung 183: Mechanismus der Degradation von Hochvoltkathodenmaterialien.	294
Abbildung 184: Links: 5-substituiertes Tetrazolidanion mit verschiedenen Substituenten. Rechts: Bindungsparameter des 5-Cyanotetrazolidanions aus der Kristallstruktur von [EtMelm][C ₂ N ₅] und abgeleitete Resonanzstrukturen ⁶⁷⁰	297
Abbildung 185: Thermische Stabilität verschiedener, reiner [C ₂ N ₅]-ILs unter N ₂ -Atmosphäre bei 10 K/min.	299
Abbildung 186: Phasenverhalten von [BuMePy][C ₂ N ₅] bei 10 K/min (oben) und von [EtMelm][C ₂ N ₅] bei 20 K/min (unten) unter N ₂ -Strom in der 2. Aufheizphase bei für verschiedene LiBOB-Konzentrationen: 0 mol/kg (schwarz), 0,1 mol/kg (grün), 0,3 mol/kg (rot).	300
Abbildung 187: Temperaturabhängige Gesamtionenleitfähigkeiten an Pt-Elektroden für [BuMePy][C ₂ N ₅] (schwarz), [EtMelm][C ₂ N ₅] (rot), [EtMelm][TFSI] (blau) ⁶⁷¹ und [EtMelm][FAP] (grün) in einem Temperaturbereich von -15 bis 50 °C.	301
Abbildung 188: Temperaturabhängige Gesamtionenleitfähigkeiten an Pt-Elektroden in einem Temperaturbereich von -20 bis 50 °C für 0 M (schwarz); 0,1 M (rot); 0,3 M (blau) und 0,5 M (violett) LiBOB für [BuMePy][C ₂ N ₅] (oben) und [EtMelm][C ₂ N ₅] (unten).	302
Abbildung 189: T _g -skalierte Auftragung der Gesamtionenleitfähigkeiten an Pt-Elektroden in einem Temperaturbereich von -20 bis 50 °C für 0 M (schwarz); 0,1 M (rot); 0,3 M (blau) und 0,5 M (violett) LiBOB für [BuMePy][C ₂ N ₅] (oben) und [EtMelm][C ₂ N ₅] (unten).	303
Abbildung 190: Temperaturabhängige Viskosität für [BuMePy][C ₂ N ₅] (schwarz), [EtMelm][C ₂ N ₅] (rot) und [EtMelm][TFSI] (blau) ⁶⁷¹	304
Abbildung 191: Walden-Plot für [BuMePy][C ₂ N ₅] (schwarz), [EtMelm][C ₂ N ₅] (rot) und [EtMelm][TFSI] (blau) ⁶⁷¹	305
Abbildung 192: Cyclovoltammogramm für [BuMePy][C ₂ N ₅] an Pt-Elektroden mit einer Pt-Pseudoreferenzelektrode bei 10 mV/s bei 20 °C.	306
Abbildung 193: Kathodischer Ausschnitt von aufeinanderfolgenden Cyclovoltammogrammen an Pt-Elektroden mit einer Pt-Pseudoreferenzelektrode bei 10 mV/s bei 20 °C.	306
Abbildung 194: Bewertung von Elektrolyten auf Basis von [C ₂ N ₅] basierten ionischen Flüssigkeiten mit LiBOB: Minimalwerte (schwarze Linie) und Maximalwerte (grüne Linie) für konventionelle ionische Flüssigkeiten, [EtMelm][C ₂ N ₅]/LiBOB: 0,3 M (rote Linie), [BuMePy][C ₂ N ₅]/LiBOB: 0,3 M (violette Linie).	307
Abbildung 195: Ansicht des Zellinneren der 40 Ah LiB A1, 1: Separator, 2: Anodenschicht, 3: Kathodenschicht.	340

8.1.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Benchmarkingprozesse in der durchgeführten Arbeit	21
Tabelle 2: Kenndaten von Elektroautos	27
Tabelle 3: Daten zur Ladung von Elektroautos	30
Tabelle 4: Mindest- und Zielwerte für das EV-Modell sowie des US Department of Energy (DoE) und der japanischen New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)	35
Tabelle 5: Kennwerte des Energiespeichers im HEV-Modell	37
Tabelle 6: Mindest- und Zielwerte für das HEV-Modell im Vergleich zu den Zielwerten des NEDO und des DOE	42
Tabelle 7: Kennwerte des Energiespeichers im autarken Photovoltaik-Speichersystem	44
Tabelle 8: Mindest- und Zielwerte für stationäre Anwendung im Vergleich zu Zielwerten verschiedener Literaturstudien	46
Tabelle 9: Sicherheitsbewertungsfaktoren der betrachteten elektrochemischen Speicher	56
Tabelle 10: Ressourcenbewertungsfaktoren der betrachteten elektrochemischen Speicher	56
Tabelle 11: Kennwerte der Referenzelektroden für die Bewertung der Energiedichte in 18650-Zellen	63
Tabelle 12: Aufstellung elektronischer Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur für verschiedene Elektrodenmaterialien im delithierten und lithiierten Zustand	68
Tabelle 13: Angenommene Parameter der Peakbelastungsphasen für die Anwendungen von LiBs in hybridelektrischen Kraftfahrzeugen (HEV), Elektroautos (EV) und stationären Anwendungen	75
Tabelle 14: Übersicht der Kenndaten zur Leistungsdichte verschiedener Elektrodenmaterialien	77
Tabelle 15: Aufstellung von Lithiumtransportzahlen für verschiedene Elektrolyte	83
Tabelle 16: Aufstellung von Kristallisations- ($T_{K_{\text{rist}}}$) und Glasübergangstemperaturen (T_g) und der abgeleiteten unteren Temperaturgrenze (T_{min}) verschiedener Elektrolytsysteme für LiBs	86
Tabelle 17: Aufstellung der Aktivierungsenergien verschiedener Elektrolyte	87
Tabelle 18: Testprozeduren für die <i>SoH</i> -Bestimmung von LiBs	99
Tabelle 19: Lebensdauer von kommerziellen LiBs	115
Tabelle 20: Volumeneffekte verschiedener LiB-Elektrodenmaterialien während der Zyklisierung	120
Tabelle 21: Sicherheitstest von kommerziellen LiBs	122
Tabelle 22: Werte für T_{Onset} der thermischen Reaktion von $\text{Li}_{0,49}\text{CoO}_2$ mit PC-Elektrolyt und verschiedenen Salzen ²⁷⁴	125
Tabelle 23: Übersicht von Schutzvorrichtungen in LiBs	132
Tabelle 24: Temperaturbereich thermisch initiiertter Nebenreaktionen und von thermischen Schutzvorrichtungen in LiBs	133
Tabelle 25: Für Sicherheitsaspekt ausschlaggebende Anforderungen an LiBs für verschiedene Applikationen ¹⁸⁵	136
Tabelle 26: Übersicht von prognostizierten Werten für Investitionskosten von LiBs	137
Tabelle 27: Übersicht von Reserven, Quellen, der jährlichen Förderung und dem Herfindahl-Index (<i>HHI</i>) von relevanten Rohstoffen für LiB-Komponenten	141
Tabelle 28: Aufstellung der anforderungsspezifischen Kennwerte für die verschiedenen Komponenten der LiB; die Definition der Kennwerte wird im folgenden Text angegeben ...	143
Tabelle 29: Aufstellung der bewerteten Elektrodenmaterialien mit den jeweiligen vorteilhaften Bewertungsfaktoren und zusätzlichen Eigenschaften, die nicht in Form von Kennwerten erfasst werden	174
Tabelle 30: Aufstellung der Ausschlussgründe und potentieller Lösungsansätze der bewerteten Kathodenmaterialien	176

Tabelle 31: Aufstellung der bewerteten Elektrodenmaterialien mit den jeweiligen vorteilhaften Bewertungsfaktoren und zusätzlichen Eigenschaften, die nicht in Form von Kennwerten erfasst werden.....	194
Tabelle 32: Aufstellung der Ausschlussgründe und potentieller Lösungsansätze der bewerteten Interkalationsanodenmaterialien	195
Tabelle 33: Aufstellung verschiedener Li-O ₂ -Zellkonzepte ⁴⁶⁵	203
Tabelle 34: Aufstellung der SEI-Bildungseigenschaften von konventionellen organischen Lösungsmiteleelektrolyten mit unterschiedlichen Lithiumleitsalzen auf Lithium- und Graphitanoden sowie Kathoden auf Al-Stromkollektoren.....	226
Tabelle 35: Aufstellung von Peakleistungsdichten von LiBs mit unterschiedlichen Elektrolytsystemen	252
Tabelle 36: Stromkollektor- und Elektrodendicken in LiB mit unterschiedlichen PER.....	255
Tabelle 37: Korrosionsbeständigkeit von Al in Elektrolyten mit verschiedenen Lithiumsalzen	259
Tabelle 38: Eigenschaften verschiedener Stromkollektormaterialien für LiBs	262
Tabelle 39: Kennwerte der resultierenden Zellsysteme	271
Tabelle 40: Fitparameter für den Verlauf von SoH_Q und SoH_R aus verschiedenen Alterungsstudien für die Funktionen in Gl. 80 und Gl. 81	282
Tabelle 41: Eigenschaften verschiedener Ethylmethylimidazolium-ILs in Abhängigkeit von dem Anion	297
Tabelle 42: Gemessener, temperaturabhängiger Bulkwiderstand R_b [Ω] von [EtMelm][FAP], bekannte Leitfähigkeiten [mS/cm] und berechnete Zellkonstante C [cm ⁻¹]	298
Tabelle 43: Aufstellung der Vogel-Fulcher-Tammann-Parameter und der Glastemperatur T_g aus den DSC-Messungen für die charakterisierten ionische Flüssigkeit basierten Elektrolyte sowie [EtMelm][FAP] und [EtMelm][TFSI] als Vergleichswerte	303
Tabelle 44: Parameter für die Modellierung des batterieelektrischen Fahrzeugs (EV-Modell)	331
Tabelle 45: Kenndaten kommerzieller Pb-Batterien.....	332
Tabelle 46: Kenndaten kommerzieller NiMH-Batterien	332
Tabelle 47: Kenndaten kommerzieller Li-Ionenbatterien	333
Tabelle 48: Kenndaten kommerzieller VRFB-Batterien	334
Tabelle 49: Kenndaten kommerzieller Na/NiCl ₂ -Batterien.....	334
Tabelle 50: Kenndaten kommerzieller Zink-Luftbatterien	334
Tabelle 51: Gekoppelter Diffusionsdiffusionskoeffizient von Elektrodenmaterialien für LiBs bei Raumtemperatur, bei einem SoC von 0% und bei einem SoH von 1	335
Tabelle 52: Materialien und Zelldimensionen der kommerziellen 40 Ah LiB A1	340
Tabelle 53: Materialdaten von Li-Interkalationskathoden	341
Tabelle 54: Bewertungskennzahlen von Li-Interkalationskathoden.....	341
Tabelle 55: Kennzahlen kommerzieller Batterien auf Basis verschiedener Li-Interkalationskathoden	342
Tabelle 56: Materialdaten von Li-Interkalationsanoden.....	342
Tabelle 57: Bewertungskennzahlen von Li-Interkalationsanoden	342
Tabelle 58: Kennzahlen kommerzieller Batterien auf Basis verschiedener Li-Interkalationskathoden	343
Tabelle 59: Materialdaten von Li-Konversionselektroden.....	343
Tabelle 60: Bewertungskennzahlen von Li- Konversionselektroden	343
Tabelle 61: Kennwerte von Lithiumleitsalzen.....	344
Tabelle 62: Kennwerte von organischen Lösungsmiteleelektrolyten	345
Tabelle 63: Kennwerte reiner organischer Lösungsmittel	346
Tabelle 64: Kennwerte von ionischen Flüssigkeiten	346
Tabelle 65: Kennwerte von Polymerfestelektrolyten	347
Tabelle 66: Kennwerte von Polymeren für Polymerfestelektrolyte	347

Tabelle 67: Kennwerte von Polymergelelektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel...	348
Tabelle 68: Kennwerte von Polymergelelektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten	349
Tabelle 69: Kennwerte von anorganischen, amorphen Festelektrolyten	350
Tabelle 70: Kennwerte von anorganischen, kristallinen Festelektrolyten	351

8.1.3 Abkürzungs- und Formelverzeichnis

8.1.3.1 Abkürzungsverzeichnis

[BuMePy]	N-Butyl-N-methylpyrrolidiniumkation
[C ₂ N ₅]	5-Cyanotetrazolidanion
[EtMeIm]	N-Ethyl-N'-methylimidazoliumkation
BOB	Bisoxalatoboratanion
CCV	geschlossenen Zellspannung, engl.: Closed Circuit Voltage
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
DoD	Zyklentiefe
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EoL	Lebensende, engl.: End of Life
EV	Batterieelektrisches Fahrzeug
FAP	Trifluoro(trispentafluorethyl)phosphat
FSI	Bis(fluorsulfonyl)imid
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GBL	γ -Butyrolacton
GC	Glaskohlenstoff, engl.: glassy carbon
HEV	Hybridelektrisches Fahrzeug
IEK-3	Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik am FZJ
IL	Ionische Flüssigkeit
Kfz	Kraftfahrzeug
LiB	Lithiumionenbatterie
LNMO	Lithiumnickelmanganspinell (LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄)
m-%	Gewichtsprozent
NCA	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid (LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂)
NiMH	Nickelmetallhydrid
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid (LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂)
MCMB	Mesokohlenstoff-Mikrokugeln

OCV	offene Zellspannung, engl.: Open Circuit Voltage
PC	Propylencarbonat
PER	Verhältnis von Leistung zu Energie, engl.: Power to Energy Ratio
PV	Photovoltaik
SEI	feste Oberflächenschicht, engl.: Solid Electrolyte Interface
SoC	Ladungszustand, engl.: State of Charge
SoH	Gesundheitszustand, engl.: State of Health
SS	Edelstahl, engl.: stainless steel
SwCNT	Kohlenstoffnanoröhren, engl.: Single walled Carbon-Nanotubes
TFSI	Bis(trifluormethylsulfonyl)imidanion
VC	Vinylcarbonat
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
VRFB	Vanadium-Redoxflussbatterie
VRLA	verschlossene Pb-Batterie, engl.: Valve Regulated Lead Acid Battery

8.1.3.2 Formelverzeichnis

$\$_{kWh}$	spezifische Investitionskosten pro kWh
A	Fläche
a	Aktivität
Ah	durchgesetzte Ladungsmenge
$Ah_{Jahresprd.}$	zugängliche Ladungsmenge aus der jährlichen Förderung
$Ah_{Reserven}$	zugängliche Ladungsmenge aus den Rohstoffreserven
B	magnetische Flussdichte
B	Pseudoaktivierungsenergie (VFT-Gleichung)
BW	Bewertungsfaktor
c	Konzentration
C_{Rate}	auf die Ladungsmenge bezogene Stromstärke
D	Diffusionskoeffizient
d_{HEV}	maximaler Partikeldurchmesser für HEV-Peakentladepuls
D_{Li}	Lithiumdiffusionskoeffizient
E	Energie
e	Elementarladung
E_A	Aktivierungsenergie
E_m	gravimetrische Energiedichte
E_V	volumetrische Energiedichte
F	Faradaykonstante

G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
H	magnetische Feldstärke
HHI	Herfindahl-Index
I	Stromstärke
I	Stromstärke
j	Stromdichte
k	Boltzmannkonstante
KW	Kennwert
l	Länge
m	Masse
n	Stoffmenge
N_A	Avogadrokonstante
N_{Zykl}	Nennkapazitätsdurchsätze
P	Leistung
P_m	gravimetrische Leistungsdichte
P_{m-Peak}	gravimetrische Peakleistungsdichte
P_{Peak}	Peakleistung
Q	Ladungsmenge
Q_m	spezifische, gravimetrische Kapazität
Q_V	spezifische, volumetrische Kapazität
R	universelle Gaskonstante
R	Widerstand
r	Radius
S	Entropie
T	Temperatur
t	Zeit
T_{Dekom}	Dekompositionstemperatur
T_F	Flammpunkt
T_g	Glastemperatur
T_{Krist}	Kristallisationstemperatur
T_{min}	untere Temperaturgrenze auf Basis eines Phasenwechsels
T_{Onset}	Starttemperatur der thermischen Reaktion
T_{Sdp}	Siedepunkt
T_{Smp}	Schmelztemperatur
t_x	Transportzahl der Spezies x

U	Spannung
u	Beweglichkeit
ΔU	Differenz zwischen Nennspannung der Elektrode und der Zersetzungsspannung des Elektrolyten
V	Volumen
ΔV	Volumeneffekt
W	Wärme
x_{Li}	Lithiierungsgrad
x_{Li-rev}	maximal nutzbarer Lithiierungsgrad
z	Ladungszahl
η	Überspannung
ρ	Dichte
μ	chemisches Potential
σ	Leitfähigkeit
Λ	molare Leitfähigkeit
φ	elektrisches Potential
η_{Wh}	Energiewirkungsgrad
η_{Ah}	faradayscher Wirkungsgrad
η	Viskosität
σ_{ion}	Gesamtionenleitfähigkeit
σ_{Li}	Lithiumionenleitfähigkeit

8.2 Ergänzende Informationen

8.2.1 Bewertung elektrochemischer Speicher - Kapitel 3

Tabelle 44: Parameter für die Modellierung des batterieelektrischen Fahrzeugs (EV-Modell)

Parameter	Kennwert
Länge [mm]	3.194,7
Breite [mm]	1.573,7
Höhe [mm]	1.539
Radstand [mm]	1.812
Leergewicht [kg]	1.030
Höchstgeschwindigkeit [km/h]	140
Beschleunigungszeit von 0 auf 100 km/h [s]	13,4
Luftwiderstand cW	0,36
Stirnfläche [m ²]	1,91

Tabelle 45: Kenndaten kommerzieller Pb-Batterien

Produzent	Bezeichnung	Typ	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	P_{m-Lade} [W/kg]	Zyklen ^a	Jahre ^b	T-Bereich [°C]	Selbstentl. ^b [%/Monat]	Kosten [€/kWh]	Effizienz [%]
Hoppecke ⁵¹	OPZS	Flüssig	22	39	~ 25	n.a.	n.a.	~1.500 (0,8DoD,n.a.)	20	-20 – 40	3	n.a.	n.a.
Hoppecke ⁵¹	OPZV	Gel	25	54	~ 25	n.a.	n.a.	1.400 (1DoD, n.a.)	18	-20 – 40	3	n.a.	n.a.
Mittelwert-Pb-LongLife			24	47	25	25	n.a.	1.450	19	-20 - 40	3	~ 300 ⁷	81
Büftner ⁵³	MIT Gel 90	Gel	40	92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	280	n.a.
CE ⁶⁷⁴	CP1270	AGM	36	91	100	450	15	200 (1DoD, n.a.)	5	-20 – 60	3	n.a.	n.a.
Panasonic	LC-Ro612P	AGM	36	100	100	n.a.	n.a.	200 (1DoD, n.a.)	9	-15 – 50	3	n.a.	95
Hawkel ⁶⁷⁶	G13EP	Flüssig	40	102	155	244	40	400 (1DoD, C/5)	10	-40 – 45	3	n.a.	n.a.
Mittelwert-Pb-HighPower			37	100	120	350	27	267	8	-25 – 51	3	~ 200 ⁷	81
Pb-Speicherstudie ^c			30-50	50-80	75- 300	n.a.	n.a.	500-1.200	5-15	n.a.	n.a.	200- 400\$	70-92

Tabelle 46: Kenndaten kommerzieller NiMH-Batterien

Produzent	Bezeichnung	Typ	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	P_{m-Lade} [W/kg]	Zyklen ^a	Jahre ^b	T-Bereich [°C]	Selbstentl. ^b [%/Monat]	Kosten [€/kWh]	Effizienz [%]
Panasonic	HR11/45	AAA	54	46	163	n.a.	54	500 (1DoD, 1C/1C)	2	-10 – 45	12	n.a.	n.a.
Sanyo	HR-4UTG	AAA	74	62	n.a.	n.a.	73	1.800	n.a.	0 – 50	7	n.a.	n.a.
GP	GP0827	2,4V	80	230	n.a.	800	n.a.	500 (1DoD, 0,1C/0,2C)	n.a.	-20 – 50	10	n.a.	n.a.
Mittelwert			54-110	46- 435	163- 250	800- 2000	54-73	500-1.800	2-15	-17 – 48	7 - 20	-400	60-66
NiMH-Speicherstudie ^c			30-110	140- 435	250- 2.000	n.a.	n.a.	200-1.500	3-15	n.a.	n.a.	400 ⁷	60-66

Tabelle 47: Kenndaten kommerzieller Li-Ionenbatterien

Produzent	Bezeichnung	Typ	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	P_{m-Lade} [W/kg]	Zyklen ^a	Jahre ^b	T-Bereich [°C]	Selbstentl. ^b [%/Monat]	Kosten [€/kWh]	Effizienz [%]
InnoPOWER	40Ah-HP	LiFeMnPO ₄ /C ₆	90,86	127,04	272,57	908,57	n.a.	1.200,00	n.a.	-20 – 65	3	n.a.	n.a.
InnoPOWER	40Ah-Leben	LiFeMnPO ₄ /C ₆	90,86	120,23	272,57	454,29	n.a.	3.000,00	n.a.	-10 – 50	3	n.a.	n.a.
Hoppecke	40Ah, 25,9V	NMC/C ₆	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2.500	15	-10 – 50	0,5	n.a.	n.a.
A123	APR18650	LFP/C ₆	93	214	2.538	n.a.	127	7.000	15	-30 – 60	n.a.	n.a.	n.a.
A123	AMP20	LFP/C ₆	131	246	2.400	n.a.	n.a.	7.000	15	-30 – 60	n.a.	n.a.	n.a.
LiTec	HEI40	NMC/C ₆	135	287	270	675	270	2.000	n.a.	-30 – 60	n.a.	n.a.	n.a.
LiTec	HPI6	n.a.	70	117	700	2.800	350	n.a.	n.a.	-30 – 60	n.a.	n.a.	n.a.
Gaia	HP602030	NCA/C ₆	108	282	1.080	2.080	432	1.000	n.a.	-30 – 60	n.a.	n.a.	n.a.
Kokam	SLPB39345 9H	LCO/C ₆ -Gel	167	341	740	1.400	148	500	n.a.	-20 – 60	n.a.	n.a.	n.a.
Akasol	Lilon-NMC	NMC/C ₆	134	232	674,3	1.075	n.a.	3.100	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Akasol	Nano-NMC	Nano-NMC/C ₆	117	201	1.400	1.748,6	n.a.	5.600	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Akasol	AREBAM	n.a.	112	109	425	n.a.	n.a.	3.000	20	-10 – 50	2	n.a.	95
Akasol	AIBAM	NMC/C ₆	134	240	685,71	1.028,57	n.a.	n.a.	20	n.a.	2	n.a.	n.a.
Akasol	AIBAS	n.a.	122	180	620,69	931,03	n.a.	n.a.	20	n.a.	2	n.a.	n.a.
Mittelwert			70-250	109- 600	270- 2.540	675- 5.000	75- 1.200	500- 10.000	5-20	-30 – 65	0,4-3	600- 2.500	85-99
LiB-Speicherstudie ^c			75-250	200- 600	100- 5.000	n.a.	n.a.	1.000- 10.000	5-20	n.a.	n.a.	600- 2.500	85-90

Tabelle 48: Kenndaten kommerzieller VRFB-Batterien

Produzent	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	P_{m-Lade} [W/kg]	Zyklen ^a	Jahre ^b	T-Bereich [°C]	Selbstentl. ^b [%/Monat]	Kosten [€/kWh]	Effizienz [%]
VRFB-Speicherstudie ^c	15-40	20-35	20-40	n.a.	20-40	10.000-13.000	10-20	-5-50 ^{US}	0	150-1.000	65-85

Tabelle 49: Kenndaten kommerzieller Na/NiCl₂-Batterien.

Produzent	Bezeichnung	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	P_{m-Lade} [W/kg]	Zyklen ^a	Jahre ^b	T-Bereich [°C]	Selbstentl. ^b [%/Monat]	Kosten [€/kWh]	Effizienz [%]
MES-DEA	Z5-1999	85	n.a.	150	n.a.	n.a.	1.700	5	270-350	n.a.	n.a.	
MES-DEA	Zebra-Z5C ⁶⁷⁷	94	148	169	169	94	3.500	15	-40 - 50	n.a.	n.a.	
Mittelwert		85-140	148-280	130-245	130-245	~100	1.700-3.000	5-15	-40 - 50	0-100	100-200	89
Na/NiCl ₂ -Speicherstudie ^c		100-140	150-280	130-245	n.a.	n.a.	2.500-3.000	8-14	n.a.	n.a.	100-200\$	89 ⁷³

Tabelle 50: Kenndaten kommerzieller Zink-Luftbatterien

Produzent	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	P_{m-Lade} [W/kg]	Zyklen ^a	Jahre ^b	T-Bereich [°C]	Selbstentl. ^b [%/Monat]	Kosten [€/kWh]	Effizienz [%]
eos ⁷⁶	200 ^c	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2.700 (1DoD, 1/3 C), 10.000 ^d	30 ^c	n.a.	n.a.	160 ^d	75
Revolt ⁷⁵	400 ^c	800 ^c	500 ^c	n.a.	n.a.	300-400, 1.000 ^d	n.a.	-10 - 70	n.a.	n.a.	n.a.
Mittelwert	100-400	100-800	50-500	50-500	50-500	50-1.000	5-30	-10 - 70	0-10	160-1.000 ^d	40-75
Zink-Luft-Speicherstudie ^c	110-3.000	500-10.000	n.a.	n.a.	n.a.	100-300	n.a.	n.a.	n.a.	10-60\$	40-60

[d]: Publizierte Zielwerte der Firmen für ihre Technologie.

[aj]: Zyklische Lebensdauer bei Raumtemperatur und einem DoD von 80 %. Die C_{Rate} wird in der Regel nicht spezifiziert. [b] Wert bei Raumtemperatur. Der mittlere anliegende SoC oder die genauen Bedingungen der Erhaltungsladung werden in der Regel nicht definiert. [cj]: Werte basierend auf Studien von Ferreira²³.

8.2.2 Bewertungsmodell für Lithiumbatteriekomponenten - Kapitel 4

8.2.2.1 Lithiumdiffusionskoeffizienten

Tabelle 51: Gekoppelter Diffusionsdiffusionskoeffizient von Elektrodenmaterialien für LiBs bei Raumtemperatur, bei einem SoC von 0% und bei einem SoH von 1

Material	\tilde{D}_{Li} [cm ² /s]	Analysetechnik	Bemerkung	Quelle
LiCoO ₂	$5 \cdot 10^{-9}$	EIS		99-100
	$10^{-13} - 10^{-10}$	EIS		255
	$1 \cdot 10^{-9}$	CV, PITT		104
	$10^{-13} - 10^{-9}$	NMR		106
LiNiO ₂	10^{-11}	GITT+CV+EIS		678
	10^{-9}			679
	10^{-8}			104
	$4 \cdot 10^{-11}$	CV, PITT		
LiCo _{0,2} Ni _{0,8} O ₂	$9 \cdot 10^{-13}$	GITT+CV+EIS		678
	$3,19 \cdot 10^{-9}$	EIS	Dünnschicht	680
	$2,48 \cdot 10^{-6}$			
	10^{-10}	GITT		681
LiCoPO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Münspin Relax.		
	10^{-9}	EIS	C-Coated	682
	$7 \cdot 10^{-13}$	PITT	Dünnschicht	683
LiMnO ₂	$1,497 \cdot 10^{-10}$	EIS		684
	$3,37 \cdot 10^{-10}$	EIS		337
	10^{-11}	CPR		112
Li ₂ S	10^{-15}			85
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	$10^{-12} - 10^{-10}$	EIS		102
	$8 \cdot 10^{-11}$	EIS		108
	$4 \cdot 10^{-11}$	PITT	Dünnschicht	654
	$8 \cdot 10^{-11}$	GITT	Dünnschicht	685
	$1,85 \cdot 10^{-10}$	EIS		103
	$4,4 \cdot 10^{-10}$	EIS		686
Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂	$2,6 \cdot 10^{-10}$			
	$10^{-11,8}$	PITT		658
	$10^{-11} - 10^{-12}$	EIS, GITT		105
LiMn ₂ O ₄	$10^{-14} - 10^{-6}$			94
	$10^{-11} - 10^{-9}$	EIS		359
LiFePO ₄	$5 \cdot 10^{-15}$			121, 359, 687-688
	$10^{-11} - 10^{-17}$			2
Natürlicher Graphit	$10^{-9} - 10^{-10}$	EIS+PSCA		98
	10^{-11}	EIS+PSCA		98
	10^{-6}	EIS	-35°C	110
	$4 \cdot 10^{-10}$	RPG	0,4V; stage1	689
	$10^{-5} - 10^{-8}$	EIS		110
HOPG	$1,42 \cdot 10^{-12}$			
	$1,82 \cdot 10^{-11}$	EIS		94
	$5,36 \cdot 10^{-12}$			
	$5,89 \cdot 10^{-11}$	EIS		94
	$0,7 \cdot 10^{-12}$			
	$0,3 \cdot 10^{-11}$	PSCA		94
Carbonfasern	$10^{-9,5}$			690
	$10^{-11} - 10^{-12}$	CPR, PSCA	C ₆	690
	$10^{-10} - 10^{-12}$	EIS	Li _x C ₆ x>0.2	690
	$10^{-7,7} - 10^{-6,4}$	CV		109

Material	\tilde{D}_{Li} [cm ² /s]	Analysetechnik	Bemerkung	Quelle
MCMB	$10^{-9,9} - 10^{-11,9}$	GITT		691
	$10^{-11} - 10^{-9}$	PSCA		691
	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8}$	PRT		691
	$1 \cdot 10^{-10} -$	PRT		691
	$1,8 \cdot 10^{-9}$			
	10^{-10}	EIS		691
Graphit-Flocken	$10^{-7} - 10^{-11}$			692
	$2 \cdot 10^{-9}$	PITT		691
	10^{-9}	EIS		691
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	$6,42 \cdot 10^{-11}$	CV		107
	$1,042 \cdot 10^{-15}$	EIS		693
	$2,63 \cdot 10^{-16}$	EIS		694
	$6,82 \cdot 10^{-12} -$			123
	$1,22 \cdot 10^{-13}$	EIS		
	$2 \cdot 10^{-10}$	EIS		695
Si	$1,7 \cdot 10^{-11} -$	EIS		696
	$6 \cdot 10^{-11}$			
	10^{-13}	CV+GITT		697
	10^{-12}	CV, EIS, GITT		698
	$10^{-9} - 10^{-11}$	CV		699
	$4,81 \cdot 10^{-15}$	CV		427
LiTiO ₂	$7,6 \cdot 10^{-16} -$	GITT		427
	$2,5 \cdot 10^{-14}$			
	$10^{-9} - 10^{-10}$	EIS		700
	$1,6 \cdot 10^{-16}$	EIS		440
	10^{-10}	GITT		701
Li _x Ni _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	$5 \cdot 10^{-11}$	GITT		702
	10^{-11}	EIS-Model		348
	10^{-10}	GITT		
	10^{-10}	GITT		703
Li _x Ni _{0,5} Co _{0,5} O ₂	10^{-10}	GITT		
Li ₂ MnO ₃ ·LiNi _{0,5} Co _{0,5} O ₂	$7 \cdot 10^{-14}$	GITT	Ladung	354
	$3 \cdot 10^{-15}$	GITT	Entladung	354
	$4,71 \cdot 10^{-16}$	EIS	4,8V	704
	$3,6 \cdot 10^{-11}$	CV		705
	$3,66 \cdot 10^{-11}$	EIS		705
	$7,33 \cdot 10^{-11}$	CV	+Al	705
Mn:Ni:Co 2/2/1	$9,24 \cdot 10^{-11}$	EIS	+Al	705
	10^{-10}	PITT		357
	$4,7 \cdot 10^{-11}$	m-SR	300K	706
SWCNT	$1,2 \cdot 10^{-9} -$		abh. von	633, 707
	$4,8 \cdot 10^{-13}$	EIS	Diff.länge	

8.2.2.2 Diffusion in das Innere einer Kugel

1. Fick'sches Gesetz

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i \quad \text{mit} \quad \frac{\delta c_i}{\delta t} = -\nabla \cdot \vec{J}_i \quad \text{Gl. 87}$$

\vec{J}_i : Fluss des Spezies i; D_i : Diffusionskoeffizient für die Spezies i; c_i : Konzentration von i;
 ∇ : Nabla-Operator für das kartesische Koordinatensystem.

2. Fick'sches Gesetz

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = \nabla (D_i \cdot \nabla c_i) = D_i \cdot \nabla^2 c_i \quad \text{Gl. 88}$$

wenn D_i konzentrationsunabhängig ist

Einführung von Kugelkoordinaten

$$\nabla^2 f(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta f(r)}{\delta r} \right) = \frac{\delta^2 f(r)}{\delta^2 r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta f(r)}{\delta r} \quad \text{Gl. 89}$$

r : Kugelkoordinate

$$\frac{\delta c_i(r,t)}{\delta t} = D_i \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta c_i(r,t)}{\delta r} \right) = D_i \left(\frac{\delta^2 c_i(r,t)}{\delta^2 r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta c_i(r,t)}{\delta r} \right) \quad \text{Gl. 90}$$

Substitution: $u_i(r,t) = c_i(r,t) \cdot r$

$$\frac{1}{r} \frac{\delta u_i(r,t)}{\delta t} = D_i \left(\frac{\delta}{\delta r} \left(\frac{\delta u_i(r,t)}{\delta r} \frac{1}{r} + u_i(r,t) \left(-\frac{1}{r^2} \right) \right) + \frac{2}{r} \left(\frac{\delta u_i(r,t)}{\delta r} \frac{1}{r} + u_i(r,t) \left(-\frac{1}{r^2} \right) \right) \right) \quad \text{Gl. 91}$$

$$\frac{\delta u_i(r,t)}{\delta t} = D_i \frac{\delta^2 u_i(r,t)}{\delta r^2} \quad \text{Gl. 92}$$

Randbedingungen:

- $t = 0 \rightarrow c_i(r,0) = 0$
- $t > 0 \rightarrow c_i(r_0,t) = c_{i,0} = \text{konst.}$
- $r = 0 \rightarrow \delta c_i(r_0,t) / \delta r = 0$
- D_i ist konzentrations-, orts- und zeitunabhängig

Lösung der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\delta u_i(r,t)}{\delta t} = D_i \frac{\delta^2 u_i(r,t)}{\delta r^2} \quad | \text{L} \quad \text{Gl. 93}$$

L: Laplace-Transformation

$$s \cdot \hat{u}_i(r, s) - u_i(r, 0) = D_i \frac{\delta^2 \hat{u}_i(r, s)}{\delta r^2} \quad \text{Gl. 94}$$

s: komplexer Frequenzparameter

$$s \cdot \hat{u}_i(r, s) = D_i \frac{\delta^2 \hat{u}_i(r, s)}{\delta r^2} \quad \text{Gl. 95}$$

Differentialgleichung 2. Ordnung

Lösungsansatz

$$\begin{aligned} \hat{u}_i(r, s) &= A e^{\lambda r} \\ \frac{\delta \hat{u}_i(r, s)}{\delta r} &= \lambda A e^{\lambda r} \\ \frac{\delta^2 \hat{u}_i(r, s)}{\delta r^2} &= \lambda^2 A e^{\lambda r} \end{aligned} \quad \text{Gl. 96}$$

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{s}{D_i}} \rightarrow \hat{u}_i(r, s) = A_1 e^{\lambda r} + A_2 e^{-\lambda r}$$

Transformierte Randbedingungen

$$c_i(r, 0) = 0 \rightarrow r c_i(r, 0) = 0 \xrightarrow{L} \hat{u}_i(r, 0) = 0 \quad \text{Gl. 97}$$

$$c_i(r_0, t) = c_{i,0} \rightarrow r_0 c_i(r_0, t) = r_0 c_{i,0} \xrightarrow{L} \hat{u}_i(r_0, s) = \frac{r_0 c_{i,0}}{s} \quad \text{Gl. 98}$$

$$c_i(0, t) = 0 \rightarrow r c_i(0, t) = 0 \xrightarrow{L} \hat{u}_i(0, s) = 0 \quad \text{Gl. 99}$$

Ermittlung der unbekannten Koeffizienten

$$\begin{aligned} \hat{u}_i(r_0, s) &= A_1 e^{r_0 \sqrt{\frac{s}{D_i}}} + A_2 e^{-r_0 \sqrt{\frac{s}{D_i}}} = \frac{c_{i,0} r_0}{s} \\ -\hat{u}_i(0, s) &= A_1 e^{0 \sqrt{\frac{s}{D_i}}} + A_2 e^{0 \sqrt{\frac{s}{D_i}}} = 0 \\ \rightarrow A_1 \left(e^{r_0 \sqrt{\frac{s}{D_i}}} - e^{-r_0 \sqrt{\frac{s}{D_i}}} \right) &= \frac{c_{i,0} r_0}{s} \end{aligned} \quad \text{Gl. 100}$$

$$A_1 = -A_2 = \frac{c_{i,0}r_0}{2s} \frac{1}{\sinh\left(r_0\sqrt{s/D_i}\right)}$$

$$\hat{u}_i(r,s) = \frac{c_{i,0}r_0}{2s} \frac{\sinh\left(r\sqrt{s/D_i}\right)}{\sinh\left(r_0\sqrt{s/D_i}\right)} \quad \text{Gl. 101}$$

Näherung für sehr große r_0 wird $e^{-r_0\sqrt{\frac{s}{D_i}}} \ll e^{r_0\sqrt{\frac{s}{D_i}}}$

$$\begin{aligned} \hat{u}_i(r,s) &\approx \frac{c_{i,0}r_0}{s} \frac{\sinh\left(r\sqrt{s/D_i}\right)}{e^{r_0\sqrt{s/D_i}}} \\ &\approx \frac{c_{i,0}r_0}{s} \left(e^{(r-r_0)\sqrt{s/D_i}} - e^{-(r+r_0)\sqrt{s/D_i}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 102}$$

$$\begin{aligned} \hat{u}_i(r,s) &\approx \frac{c_{i,0}r_0}{s} \left(e^{(r-r_0)\sqrt{s/D_i}} - e^{-(r+r_0)\sqrt{s/D_i}} \right) \\ &\approx \frac{c_{i,0}r_0}{s} \left(e^{-(r_0-r)\sqrt{s/D_i}} - e^{-(r_0+r)\sqrt{s/D_i}} \right) \quad | \text{L}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Gl. 103}$$

$$u_i(r,t) = c_{i,0}r_0 \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{r_0-r}{\sqrt{D_it}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{r_0+r}{\sqrt{D_it}}\right) \right] \quad \text{Gl. 104}$$

$$\text{mit } L\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right)\right] = \frac{e^{a\sqrt{s}}}{s} \quad \text{für } a > 0$$

$$c_i(r,t) = c_{i,0}r_0 \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{r_0-r}{2\sqrt{D_it}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{r_0+r}{2\sqrt{D_it}}\right) \right] \quad \text{Gl. 105}$$

8.2.2.3 Daten der kommerziellen 40 Ah LiB A1

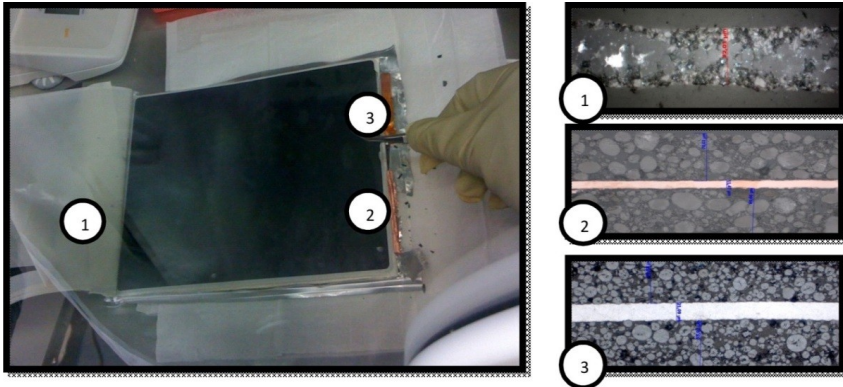


Abbildung 195: Ansicht des Zellinneren der 40 Ah LiB A1, 1: Separator, 2: Anodenschicht, 3: Kathodenschicht.

Tabelle 52: Materialien und Zelldimensionen der kommerziellen 40 Ah LiB A1

	Anodenschicht (Cu)	Kathodenschicht (Al)	Separator
Lagenanzahl	18	18	20
Länge [mm]	211	215	220
Breite [mm]	176	180	185
Dicke ($E^a/M^b/E^a$) [μm]	55/20/55	70/10/100	20

[a]: Elektrodenschicht, [b]: Stromkollektorschicht.

8.2.3 Bewertung von Lithiumbatteriekomponenten - Kapitel 5

8.2.3.1 Lithiuminterkalationskathoden

Tabelle 53: Materialdaten von Li-Interkalationskathoden

Material	U [V]	Q^0_m [Ah/kg]	Q_m [Ah/kg]	x_{Li-rev}	Q^0_v [Ah/l]	Q_v [Ah/l]	\tilde{D}_{Li} [cm ² /s]	δ^j (δ_{app}) [g/cm ³]	ΔV [%]	ΔH [J/g]	T_{Onset} [°C]	T_{Dekomp} [°C]
Li _x CoO ₂	3,98 ²⁵⁵	294,75	140 ²⁵⁵	0,5 ^{206,278}	1,493	485	1,6·10 ⁻⁸	5,1 (3,5)	1,9 ⁹⁰	760 ²⁷⁸	180 ²⁷⁸	290 ⁷⁰⁸
LiNiO ₂	3,65 ⁷⁰⁹	213	161 ⁷⁰⁹	0,59	1,320	365	3,4·10 ⁻⁹	4,8 (2,3) ⁷¹⁰	-1,5 ³³²	1.600 ²⁷⁸	184 ²⁷⁸	200 ²⁸⁰
LiMnO ₂	2,75 ³⁴⁰	213	197 ³⁴⁰	0,69 ³⁴⁰	914	358	1,66·10 ⁻¹⁰	4,2 (1,8)	-6,9	705 ^a	212 ^a	385 ²⁸⁹
Li _x Ni _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	3,80 ³⁰⁷	300,66	180 ³⁰⁷	0,43	1,270	398	1,1·10 ⁻⁹	4,6 (2,2)	-0,4 ³⁵¹	977,5 ²⁷⁸	176 ²⁶⁷	210 ²⁸⁰
Li _x Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	3,87 ⁷¹¹	299,39	174 ⁷¹¹	0,4 ²⁶⁷	1,431	406	1,4·10 ⁻¹⁰	4,8 (2,8)	-0,83 ⁷¹²	600 ²⁶⁷	225 ²⁷⁹	275 ³⁵²
1/3Li ₂ MnO ₃ ⁺	3,61 ⁹¹	290	248 ⁹¹	1	1,606	565	2,6·10 ⁻¹¹	4,3 (2,0)	-0,2 ⁹⁰	1.015 ³⁵⁷	198 ³⁵⁷	214 ³⁵⁵
1/3LiNi _{0,5} Co _{0,5} O ₂	4,04 ²²¹	148	110 ²²¹	1	635	200	5·10 ⁻¹⁰	4,3 (1,7)	-7,3 ⁷¹³	1.550(2V)	90 (2V)	260 ⁷⁰⁸
LiMn ₂ O ₄	4,69 ³⁷¹	147	146 ³⁷¹	0 ²⁷⁹	653	342	9,6·10 ⁻¹¹	4,4 (2,3)	2,3 ³⁷²	990 ²⁷⁸	207 ²⁷⁸	260 ³⁷²
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	3,49 ⁶²⁹	170	160 ⁶²⁹	0 ⁶²⁹	612	341	2,5·10 ⁻¹²	3,6 (2,1)	-6,8 ³⁷⁹	630 ²⁷⁹	80 ²⁷⁹	>300 ³⁷²
LiFePO ₄										147 ²⁷⁸	250 ²⁷⁸	>300 ²⁰⁶

Tabelle 54: Bewertungskennzahlen von Li-Interkalationskathoden

Material	E_{m-LiB} [Wh/kg]	E_{v-LiB} [Wh/l]	d_{HEV} [µm]	ΔU [V]	U [V]	T_{Onset} [°C]	ΔH [J/g]	T_{Dekomp} [°C]	x_{Li-rev}	ΔV [%]	$\$_{kWh}$ [\$/kWh]	$Ah_{Reserven}$ [Ah]	$Ah_{Lehresprod.}$ [Ah]
Li _x CoO ₂	267	534	116	-0,38	3,98	180	760	290	0,5	1,9	56,2	1,6·10 ¹⁵	2·10 ¹³
Li _x NiO ₂	273	407	52	-0,05	3,65	184	1.600	190	0,41	-1,5	20,8	2,6·10 ¹⁶	7,3·10 ¹³
LiMnO ₂	234	289	24	0,85	2,75	212	705	385	0,31	-6,9	3,6	6,4·10 ¹⁶	9,3·10 ¹³
Li _x Ni _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	315	450	7,2	-0,2	3,8	199	978	210	0,43	0,4	18,6	1,6·10 ¹⁶	9,7·10 ¹³
Li _x Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	312	456	10,8	-0,27	3,87	225	600	275	0,4	0,8	28,7	5,3·10 ¹⁵	5,2·10 ¹³
1/3Li ₂ MnO ₃ ⁺	384	516	4,6	-0,1	3,61	198	1.015	214	0	0,2	9,1	4,4·10 ¹⁶	6,4·10 ¹³
1/3LiNi _{0,5} Co _{0,5} O ₂													
LiMn ₂ O ₄	219	293	24	-0,45	4,05	212	705	260	0,15	-7,3	3,4	5,4·10 ¹⁶	7,8·10 ¹³
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	332	516	6,4	-1,09	4,69	80	630	>300	0	-2,3	7,4	6,7·10 ¹⁶	9,7·10 ¹³
LiFePO ₄	258	370	1,8	0,11	3,49	250	147	>300	0	6,8	3,0	6,7·10 ¹⁶	9,8·10 ¹³

Tabelle 55: Kennzahlen kommerzieller Batterien auf Basis verschiedener Li-Interkalationskathoden

Material	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	Zyklen [N _{Zykl}]	Jahre ^a [a]
Li _x CoO ₂ ⁴¹⁷	167	341	740	1.400	500 ^b	n.a.
Li _x Ni _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ ³⁴⁹	108	282	1.080	2.080	1.000 ^c	n.a.
Li _x Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂ ²³⁷	117	201	1.400	1.749	5.600 ^d	20
LiMn ₂ O ₄ ³⁶⁸	140	n.a.	2.500	n.a.	1.400 ^e	10
LiFePO ₄ ³⁸⁶	93	214	2.538	n.a.	7.000 ^b	15

[a]: bei Raumtemperatur, der mittlere SoC wird nicht spezifiziert, [b]: bei Raumtemperatur, einem DoD von 100 % und einer Entlade- und Laderate von 1 C; [c]: bei Raumtemperatur, einem DoD von 100 % und einer Entlade- und Laderate von 0,5 C; [d] Alterungsroutine ist nicht spezifiziert; [e]: bei einem DoD von 80 %.

8.2.3.2 Lithiuminterkalationsanoden

Tabelle 56: Materialdaten von Li-Interkalationsanoden

Material	U [V]	Q_m^0 [Ah/kg]	Q_m [Ah/kg]	x_{Li-rev}	Q_v^0 [Ah/l]	Q_v [Ah/l]	\bar{D}_{Li} [cm ² /s]	$\delta^0(\partial_{\ell})$ [g/cm ³]	ΔV [%]	ΔH [J/g]	T_{Onset} [°C]
natürlicher Graphit (Li _x C ₆)	0,18 ¹¹⁰	372	340 ⁷¹⁴	1	841	404	1,8·10 ⁻⁶	2,3 (1,2)	10	2.250 ²⁵⁷	80 ²⁵⁷
MCMB (Li _x C ₆)	0,23 ⁴¹⁹	372	340 ⁴¹⁹	1	841	404	1,1·10 ⁻⁶	2,3 (1,2)	10	1.500 ⁵⁶⁸	80 ⁵⁶⁸
SWCNT (Li _x C ₆)	2,38 ³⁸⁸	1.116	1.050 ⁴²¹	3	1.562	773	6,0·10 ⁻¹⁰	1,4 (0,7)	10 ^b	700 ^{292b}	80 ^{715b}
Li _{4+x} Ti ₅ O ₁₂	1,58 ³⁴³	175	175 ³⁴³	3 ³⁴³	609	215	1,2·10 ⁻¹¹	3,5 (1,2)	0 ⁷¹⁶	383 ³⁴³	125 ³⁴³
Li _x TiO ₂	1,45 ⁷¹⁷	335	220 ⁷¹⁷	1	1.370	271	2,2·10 ⁻¹⁰	4,1 (1,2) ^b	3	325 ^b	125 ^b

[a]: Wert auf Basis von Graphitanoden; [b]: Wert auf Basis von Li₄Ti₅O₁₂.

Tabelle 57: Bewertungskennzahlen von Li-Interkalationsanoden

Material	E_{m-LB} [Wh/kg]	E_{v-LB} [Wh/l]	d_{HEV} [µm]	ΔU [V]	U [V]	T_{Onset} [°C]	ΔH [J/g]	ΔV [%]	$\$_{kWh}$ [\$/kWh]	$Ah_{Reserven}$ [Ah]	$Ah_{Jahresprd.}$ [Ah]
natürlicher Graphit (Li _x C ₆)	277	495	2.200	0,22	0,18	80	2.250	10	n.a.	n.a.	n.a.
MCMB (Li _x C ₆)	263	488	1.630	0,18	0,22	80	1.500	10	n.a.	n.a.	n.a.
SWCNT (Li _x C ₆)	137	258	23	-1,99	2,38	80	700	10	>70	n.a.	n.a.
Li _{4+x} Ti ₅ O ₁₂	109	183	3,1	-1,18	1,58	125	325	0	24,7	4,9·10 ¹⁶	7,1·10 ¹³
Li _x TiO ₂	134	233	13,5	-1,35	1,45	125	325	3	15,2	n.a.	n.a.

Tabelle 58: Kennzahlen kommerzieller Batterien auf Basis verschiedener Li-Interkalationskathoden

Material	E_m [Wh/kg]	E_v [Wh/l]	P_m [W/kg]	P_{m-Peak} [W/kg]	Zyklen [N _{Zyk}]	Jahre ^a [a]
natürlicher Graphit ³⁸⁶	93	214	2.538	n.a.	7.000 ^b	15
Li _{4+x} Ti ₅ O ₁₂ ⁴³⁵	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	20.000 ^c	20

[a]: bei Raumtemperatur, der mittlere SoC wird nicht spezifiziert, [b]: bei Raumtemperatur, einem DoD von 100 % und einer Entlade- und Laderate von 1 C; [c]: bei Raumtemperatur, einem DoD von 100 %, einer Entladerate von 10C und einer Laderate von 5 C.

8.2.3.3 Lithiumkonversionselektroden

Tabelle 59: Materialdaten von Li-Konversionselektroden

Material	U [V]	Q^0_m [Ah/kg]	Q_m [Ah/kg]	x_{Li-REV}	D_{Li} [cm ² /s]	$\delta'(\delta_E)$ [g/cm ³]	Q^0_v [Ah/l]	Q_v [Ah/l]	ΔV [%]	ΔH [J/g]	T_{Onset} [°C]	T_{Smp} [°C]
Li _x S	2,14 ⁸⁵	1.671	1.385 ³⁵ 1.000 ⁴⁴³	2	1·10 ⁻¹⁵	2,1 (0,8)	3.492	1.311	80 ⁸⁵	n.a.	115 ⁴⁵⁴	115
Li _x O ₂	2.60 ⁴⁶³	3.861 ⁴⁶⁵	n.a.	2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	100	n.a.	50	-
Li	0	3.861 ^a	2.000 ³⁴⁸⁵	1	n.a.	0,5 (0,5)	2.062 ^a	1.068 ^a	100	2.900 ⁴⁸⁹	180 ⁴⁸⁹	181
Li _x Si	0,44 ⁸⁶	4.200	1.400 ⁸⁸	4,4	1,9·10 ⁻¹⁰	2,3 (0,5)	9.825	725	312 ⁴⁴¹	5.100 (5µm), ⁵⁰¹	80 ¹²⁶	1.410
Li _x Sn	0,27 ⁹²	960	600 ⁵⁰⁴	4,25	2,6·10 ⁻⁸	5,8 (0,8) ⁷¹⁸	5.537	480	258 ⁷¹⁹	n.a.	n.a.	232
Li _x Ni ₃ Sn ₄	0,32	993	553	4,25	2,6·10 ^{-8 b}	8,6 (0,4)	8.579	442	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

[a] Bezogen auf die geladene Elektrode; [b]: abgeleitet von Sn.

Tabelle 60: Bewertungskennzahlen von Li- Konversionselektroden

Material	$E_{m-Li/B}$ [Wh/kg]	$E_{v-Li/B}$ [Wh/l]	d_{HEV} [µm]	ΔU [V]	U [V]	T_{Onset} [°C]	ΔH [J/g]	T_{Smp} [°C]	ΔV [%]	$\$_{\$/kWh}$ [\$/kWh]	$Ah_{Reserven}$ [Ah]	$Ah_{Jahresprod.}$ [Ah]
Li _x S	529	329	0,03	1,16	2,14	115	n.a.	115	80	2,5	n.a.	n.a.
Li _x O ₂	529	329	0,03	1,16	2,6	115	n.a.	180	100	n.a.	n.a.	n.a.
Li	520	897	n.a.	0,4	0	180	2.900	180	100	2,65	6,4·10 ¹⁶	9,3·10 ¹³
Li _x Si	371	621	12,3	-0,04	0,44	80	5.100	1.410	312	0,55	6,4·10 ¹⁶	9,3·10 ¹³
Li _x Sn	314	510	146	0,13	0,27	n.a.	n.a.	232	258	4,98	5·10 ¹⁵	2,5·10 ¹⁴
Li _x Ni ₃ Sn ₄	300	475	146	0,08	0,32	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	11,5	3,9·10 ¹⁵	1,9·10 ¹⁴

8.2.3.4 Lithiumelektrolyte

Tabelle 61: Kennwerte von Lithiumleitsalzen

Anion	$\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}} [\text{mS/cm}]^a$	$\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}} [\text{mS/cm}]^a$	t_{Li}	$\varphi_{\text{Ox}} [\text{V}]$	vsH ₂ O	vsAl	$T_{\text{Onset}} [^\circ\text{C}]^e$	Bemerkung
LIPF ₆	10,7 ^b 9,33 ^{a160} 2,73 ^{g720}	2,8 ^{d521} 1,1 ^{g720} 3 ^{a160}	0,21 ^{b519}	6,8 ^c (GC) ¹¹⁹ 4,6 ^b (C ₆) ¹¹⁹ 5,1 ^b (LiMn ₂ O ₄) ²⁸⁹ 5,6 ^d (Pt) ⁵²⁷	-	+ ¹⁶⁰	80 ²⁶⁸	+ : gute SEI auf Kathoden und C ₆ - : HF, PF ₅ , F ⁻ führt zu Degradation, niedrige t_{Li}
LIFAP	8,2 ^{b119}	2,0 ^b Merck	n.a.	5 ^b (Pt) ¹¹⁹ 5,8 ^d (Pt) ⁵²⁷	+ ¹¹⁹	+	90 ¹¹⁹	+ : gute SEI, kein HF ⁵²⁷ - : SEI mit höherem R_{CT} ⁵²⁷
LIPF ₄ C ₂ O ₄	8 ^{d521}	3 ^{d521} Merck	n.a.	5,25 (Al) ⁷²¹ 6,6 ^c (GC) ¹¹⁹	+	+	90 ^k	+ : gute SEI ⁷²²⁻⁷²³ , Additiv
LIBF ₄	3,72 ^{a160} 4,9 ^{b724} 0,98 ^{g720}	0,33 ^{g720} 0,1 ^{a160}	0,33 ^{c143}	4,8 ^b (C ₆) >5,1 ^b (LiMn ₂ O ₄) ²⁸⁹	+ ¹¹⁹	+ ¹⁶⁰	60 ²⁶⁸	+ : gute SEI auf Kathoden und C ₆ - : niedrige t_{Li}
LiBOB	3,1 ^{c725} 7,5 ^{b119} 5 ⁵²⁰	0,3 ^{c725} 0,4 ⁵²⁰	>0,5 ⁵¹⁸	>4,3 ^b (Kathode) ⁶¹³ 4,25 ^c (Pt) ⁵⁴¹	+ ⁷²⁵	+ ¹⁶⁰	150 ^e (5%LiBOB, 95% LiPF ₆) ⁷²⁶ 170 ⁷²⁷	+ : SEI, PC mit Graphit, Überladungsschutz ⁵²⁰ , verhindert Dekomposition als Additiv ⁵³⁴ - : SEI an C ₆ hat hohen R_{CT} ⁵³¹ , Löslichkeit ⁷²⁸
LIDFOB	3,9 ⁵²⁰ 4,5 ⁿ⁵³⁵	1,3 ⁵²⁰ 1,4 ⁿ⁵³⁵	0,33 ^{b535}	6 ^f (Al) ⁵²⁰ 4,5 ^e (Pt) ⁷²⁹	+ ⁵³⁵	+ ⁵²⁰	150 ^j	+ : Bildet stabile ⁷³⁰ , leitfähige SEI auf C ₆ , bessere Löslichkeit als LiBOB ⁷³¹ , kein HF ⁵³⁵
LIBOTFB	11,1(DME) ¹¹⁹	n.a.	n.a.	5,4 (DME, Pt) ¹¹⁹	+	+ ^j	94-135 ¹¹⁹	
LiC ₆ F ₅ O ₂ OB	5,6 ^{b119}	n.a.	n.a.	4,1 ^c (Au) ¹¹⁹ 4 ^c (Pt) ⁵⁴¹	+	+ ^j	150 ^j	
LiB(CN) ₄	n.a.	n.a.	n.a.	4 (PEGDME, SS) ⁷³²	n.a.	n.a.	n.a.	
LIOTf	1,7 ^{c119} 1,09 ^{g720}	0,4 ^{c725} 0,43 ^{g720}	0,48 (TG) ¹⁴⁴	6,0 ^c (GC) ¹¹⁹ 4,3 ^b (C ₆) ¹¹⁹	+	- ¹⁶⁰	110 ²⁶⁸	- : keine stabile SEI auf Li und C ₆
LITFSI	7,57 ^{a160} 9,0 ^{b119} 1,93 ^{g720}	0,8 ^{c725} 0,65 ^{g720}	0,42 ^{a139}	6,3 ^c (GC) ¹¹⁹ 6,8 ^b (C ₆) ¹¹⁹ 4,4 ^b (LiMn ₂ O ₄) ¹¹⁹	+	- ¹⁶⁰	125 ²⁶⁸	- : keine stabile SEI auf Li und C ₆

Anion	$\sigma_{\text{on}, 20^\circ\text{C}}^\text{a}$ [mS/cm] ^a	$\sigma_{\text{on}, -20^\circ\text{C}}^\text{a}$ [mS/cm] ^a	t_{Li}	φ_{ox} [V]	vsH ₂ O	vsAl	T_{onset} [°C] ^e	Bemerkung
LiBETI	2,22 ^{g720}	0,88 ^{g720}	n.a.	6,3 ^c (GC) ¹¹⁹ 5,8 ^d (Pt) ⁵²⁷	+	+ ²⁶⁵ - ⁵²³ + ¹⁶⁰	125 ^l	+ : gute SEI auf C ₆ , Kathoden und Li ⁵²⁶ ⁵²⁵
LiFSI	9,73 ^{a160} 10,3 ^a	1 ⁹⁵¹⁹ 3,5 ^{a 160}	0,6 ⁵¹⁹	5,5 ^b (Pt) ⁵²⁴	- ¹⁶⁰	- (mit Cl) ¹⁶⁰ (U>3,8V) ^{519, 532}	130 ⁵³²	+ : gute SEI auf Li und C ₆ ¹⁶⁰ - : hohe ΔH ⁵³²
LiTTFSM	7,1 ^{b119}	n.a.	n.a.	4,0 ^b (GC) ¹¹⁹	n.a.	- ⁶⁰⁷	125 ^l	- : Instabil gegenüber Reduktion ⁵³⁰
LiC ₄ N ₅	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	+ ⁷³³	+ ⁷³³	n.a.	
LiC ₅ N ₄ CF ₃	2,5 ^{c 134}	n.a.	0,46 ^{c134}	4,7 ^c (SS) ⁷³⁴	+ ⁷³³	+ ⁷³³	n.a.	
Liimidazolid(BF ₃) ₂	5,1 ^{b119}	n.a.	n.a.	4,9 (DMC, Pt) ¹¹⁹	+ ^m	+ ^m	n.a.	
LiAsF ₆	11,1 ^{b119} 5,5 ^c	1,03 ^{c735}	n.a.	6,8 ^c (GC) ¹¹⁹ 5,0 ^b (C ₆) ¹¹⁹	+	+ ¹¹⁹	n.a.	+ : gute SEI auf C ₆ und Kathoden ⁴¹⁶ - : toxisch ^{416, 535}
LiClO ₄	8,4 ^b 6,26 ^{a160} 9 ⁷²⁴	0,7 ^{c725} 1,1 ^{a 160}	n.a.	6,1 ^c (GC) ¹¹⁹ 4,6 ^c (Pt) ¹¹⁹ >5,1 ^b (LiMn ₂ O ₄) ²⁸⁹	+	+ ¹⁶⁰	125 ^{b264}	+ : gute SEI auf C ₆ ²⁶⁴ und Kathoden ⁵³³ - : explosiv

[a]: 1,0 M Lithiumsalz in EC/EMC (3:7); [b]: 1,0 M Lithiumsalz in EC/DMC (1:2); [c]: 1,0 M Lithiumsalz in EC/DEC/DMC (1/1/1); [e]: PC/EC/EMC (1/1/3);
 [f]: 1M, EC/DMC/EMC; [g]: 0,1 M Lithiumsalz in DMC/PC [h] 1M in EC/DEC; 3/7; [i]: Gegenüber einer lithiierten Graphitanode; [j] Abgeleitet von LiFOB; [k] Abgeleitet von LiFAP; [l]
 Abgeleitet von LiTFSi; [m]: Abgeleitet von LiC₅N₄CF₃

Tabelle 62: Kennwerte von organischen Lösungsmittlelektrolyten

Lösungsmittel	$\sigma_{\text{on}, 20^\circ\text{C}}^\text{a}$ [mS/cm]	$\sigma_{\text{on}, -20^\circ\text{C}}^\text{a}$ [mS/cm]	T_{min} [°C]	φ_{ox} [V]	φ_{red} [V]	T_{onset} [°C]
EC / DMC / LiPF ₆ : 1/1/1M	8,4 ¹⁵⁷	2,2 ¹⁵⁷	-20 ¹⁵⁷	6,5 (Pt) ³⁴² 5 (Pt)	0,4 (Li) ^{120, 540}	80
EC / DMC / DEC / LiPF ₆ : 1/1/1/1M	8,9 ¹⁵⁹	2,8 ¹⁵⁹	-30 ¹⁵⁹	0,75 (Li) ^{120, 540}		80
PC / EC / EMC / LiPF ₆ : 14/18/68/1M	7,9 ⁷³⁶	2,2 ⁷³⁶	-60 ¹⁵⁷	4,4 (Pt) ⁷²⁹	0,4 ^{120, 540}	80
EC / DEC / DMC / GBL / LiPF ₆ : 1/1/1/1/1M	9,4 ¹⁵⁷	3,0 ¹⁵⁷	-40 ¹⁵⁷	0,4 ^{120, 540}		80
EC / DMC / EMC / LiPF ₆ : 15/37/48/1M	7,5 ¹⁵⁷	2,9 ¹⁵⁷	-30 ¹⁵⁹	6,1 (GC) ⁵²⁹	0,4 ^{120, 540}	80
EC / DEC / THF / EMC / LiPF ₆ : 1/1/1/3/1M	10	4	-60 ⁷³⁷	0,4 ^{120, 540}		80

Tabelle 63: Kennwerte reiner organischer Lösungsmittel

	T_{Smp} [°C]	T_{Sdp} [°C]	T_F [°C]	ε_r	η [cP]	Dampfdruck [Pa]
DEC	-74	126	31	3,8	0,8	1.330 (20 °C)
EMC	-53	110	23	3,0	0,7	4.300 (25 °C)
GBL	-46	204 (82	97	39,0	1,7	
VC	19	162	73			
EC	36	248	151	89,6	1,9	1,33 (20 °C)
PC	-49	242	132	64,4	2,5	3,1 (25 °C)
DMC	4,6	91	18	3,1	0,6	5.300 (20 °C)
GBL	-42	206	97	39,1	1,8	
THF	-109	66	-17	7,3	0,5	
Sulfonmethan	29	287		42,5	9,9	

Tabelle 64: Kennwerte von ionischen Flüssigkeiten

IL	Li-Leitsalz (c [mol/kg])	$\sigma_{ion, 20^\circ C}$ [mS/cm]	$\sigma_{ion, -20^\circ C}$ [mS/cm]	t_L	T_{min} [°C]	η_{Red} [mPa·s]	η_{Ox} [mPa·s]	T_{DeKomp} [°C]	$vS H_2O / vs O_2 / vs Li$
[BuMeIm][TFSI]	-	3,9 ⁵⁵⁰	-	-	-4 ⁵⁵⁰	1,3(Pt) ¹³⁵	5,9(Pt) ¹³⁵	400 ⁵⁵⁰	+ / + / +
[BuMeIm][TFSI]	LiTFSI (0,38)	0,05 ¹⁴⁹	0,01 (0,2M) ¹⁷⁹	0,16 ¹⁴⁹	-57 ¹⁷⁹	1,3(Pt) ^a	5,9(Pt) ^a	400 ⁵⁵⁰	+ / + / +
[EtMeIm][TFSI]	-	8,4 ⁵⁵⁰	-	-	-3 ⁵⁵⁰	1,3(Pt) ¹³⁵	5,8(Pt) ¹³⁵	400 ³⁰³	+ / + / -
[EtMeIm][TFSI]	LiTFSI (1)	2 ³⁰³	-	0,16 ⁷³⁸	-10 ³⁰³	1,5(Pt) ³⁰³	5,6(Pt) ³⁰³	400 ³⁰³	+ / + / -
[EtMeIm][BF ₄]	-	17,8 ⁷³⁹	-	-	6 ⁵⁵³	1,2(Pt) ⁷³⁹	5,5(Pt) ⁷³⁹	447 ⁵⁵³	+ / + / -
[EtMeIm][BF ₄]	LiBF ₄ (1)	10,6 ¹⁴⁸	0,7 ¹⁴⁸	0,03 ¹⁴⁸	-82 ¹⁴⁸	1,2(Pt) ^a	5,5(Pt) ^a	447 ^b	+ / + / -
[BuMePyr][TFSI]	-	2 ^{167, 740}	-	-	-18 ⁷⁴⁰	-0,1 ⁶⁷²	5,2 ⁶⁷²	410 ⁷⁴¹	+ / + / +
[BuMePyr][TFSI]	LiTFSI (0,33)	1 ¹⁶⁷	10 ⁻⁴ (0,16M) ¹⁸⁴	0,13 ¹⁵⁰	-90	0,3(C ₆) ¹⁶⁷	6,3(C ₆) ¹⁶⁷	410 ^b	+ / + / + ¹⁰
[BuMePyr][FSI]	-	4 ⁵⁶⁰	0,9 ⁵⁶⁰	-	-18 ⁵⁶⁰	0(Pt) ¹⁶⁷	5,4(Pt) ¹⁶⁷	180 ⁵⁶⁰	+ / + / +
[BuMePyr][FSI]	LiFSI (0,3)	2 ¹⁶⁸	0,3 ¹⁶⁸	n.a.	-80	0(Pt) ¹⁶⁷	5,4(Pt) ¹⁶⁷	180 ^b	+ / + / +
[N(EtOMe) ₃ Et][FSI]	-	1,8 ⁵⁵²	-	-	15 ⁵⁵²	0,6(Pt) ⁵⁵²	6,1(Pt) ⁵⁵²	303 ⁵⁵²	+ / + / +
[N(EtOMe) ₃ Et][FSI]	LiFSI(1,7)	0,24 ⁵⁵²	n.a.	0,65 ⁵⁵²	-55 ⁵⁵²	0,6(Pt) ^a	6,1(Pt) ^a	250 ⁵⁵²	+ / + / +
[MePrPy][FSI] + [BuMePy][TFSI]	LiTFSI (0,3)	2,5 ¹⁶⁷	0,2 ¹⁶⁷	n.a.	<-40 ^{167, 549}	0(Pt) ¹⁶⁷	5,4(Pt) ¹⁶⁷	100 ⁵⁴⁹	+ / + / +

[a]: Abgeleitet von der reinen IL

Tabelle 65: Kennwerte von Polymerfestelektrolyten

Polymer	Li-Leitsalz (c %-m)	$\sigma_{\text{ion}, 20^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	$\sigma_{\text{ion}, -20^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	t_{Li}	T_{min} [°C]	η_{red} [V]	η_{ox} [V]	T_{Dekomp} [°C]	vsLi	Bemerkung
PEO+BaTiO ₃	LiTFSI (1/18)	$5,1 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁸⁵ $3,2 \cdot 10^{-3}$ ⁴¹	n.a.	0,29 ⁴⁸⁵	-64	0 (Pt) ⁷⁴²	4,4 (Pt) ⁷⁴²	n.a.	+ ⁷⁴³	+; Graphit ⁴¹⁹ , T_{Onset} und ΔH gering mit MCMB ⁵⁶⁸ -; C/10 ist max. C_{Rate}
PEO+TiO ₂ (10 m-%)	LiClO ₄ (10)	$8 \cdot 10^{-3}$ ¹⁵⁶	n.a.	0,5 ¹⁵⁶	n.a.	0 (Ni, SS) ¹⁴⁵	4,5 (Ni, SS) ¹⁴⁵	n.a.	+ ⁷⁴³	
PAN	LiBOB (50)	0,14 ¹⁷¹	$2 \cdot 10^{-3}$ ¹⁷¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
PPO	LiOTf (1/18)	$9 \cdot 10^{-3}$ ⁵⁶⁷	n.a.	0,1 ¹⁵⁵	-66 ¹⁵⁵	0 (Pt) ⁵⁶⁷	3,8 (Pt) ⁵⁶⁷	254 ⁵⁶⁷	+	
PEO- <i>b</i> -(PMMA- <i>ran</i> - LiPMAA)	LiBOB (1/3)	0,013	n.a.	0,9 ⁵⁶⁵	-26 ⁵⁶⁶	n.a.	4,75 (SS) ⁵⁶⁵	n.a.	+	
PEO/PAA/PMAA +Al ₂ O ₃	LiClO ₄ (0,3)	0,1 ⁷⁴⁴	n.a.	n.a.	n.a.					

[a]: Abgeleitet von der reinen IL

Tabelle 66: Kennwerte von Polymeren für Polymerfestelektrolyte

Polymer	T_g [°C]	T_m [°C]
PEO	-64	65
MEEP	-83	
(OSiMe ₂)	-127	-40
PAN	125	317
PMMA	105	
PVC	82	
PVF	-40	171
PEGDME	10	

[a]: Abgeleitet von der reinen IL

Tabelle 67: Kennwerte von Polymergelelektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel

Polymer	Li-Leitsalz (c [%-ml])	Lösungsmittel (c [%-ml])	$\sigma_{ion, 20^\circ C}$ [mS/cm]	$\sigma_{ion, -20^\circ C}$ [mS/cm]	t_{Li}	T_{min} [°C]	η_{Rad} [M]	η_{Ox} [M]	T_{Dekomp} [°C]	vsLi	Bemerkung
PAN	LiPF ₆ (9)	EC (70) / DPC (12)	2 ⁷⁴⁵	0,2 ⁷⁴⁵	0,5 (PAN,EC/PC /LiClO ₄) ¹²⁸	-50 ¹²⁸		5 (Al) ⁷⁴⁵		+	+ ⁺ Graphit ⁷⁴⁵
PAN/PVC	LiClO ₄ (1M)	PC	1	-	0,6 ^a	n.a.	n.a.	4,5 ⁷⁴⁶	255 ⁷⁴⁶	+ ⁷⁴⁶	
PAN/PVC	LiClO ₄ (1M)	EC/DEC (n.a.)	5 ⁷⁴⁷		0,62 ⁷⁴⁷		0 ⁷⁴⁸	5 (SS) ⁷⁴⁷	247 ⁷⁴⁷	+ ^a	
PVdF- HFP/PAN	LiClO ₄ (4 M)	EC/DEC	3,1 ⁷⁴⁹	n.a.	0,8 ⁷⁴⁹ 0,5 ⁷⁵⁰	n.a.	n.a.	4,75 (SS) ⁷⁴⁹	162 T _m = 123 ⁷⁵⁰	+	+ ⁺ Graphit
PVdF-HFP	LiTFSI (2M)	EC/DEC (60)	3 ¹³⁹	0,02	0,43 ¹³⁹	>- 35 ¹³⁹					
PVdF-HFP	LiClO ₄ (8)	EC/PC (60)	4,5 (ZrO ₂) ⁷⁵ 1	0,5 ⁷⁵²	0,43 ^a		0 (Pt) ⁷⁵ 3	4,75 (SS) ⁷⁵² 5,5 (Pt) ⁷⁵³	T _m = 100 (MO) ⁷⁵³	+	+ ⁺ MCMB ⁷⁵³
PMMA	LiTFSI (15)	PC/EC (30)	0,2 ⁷⁵⁴		0,7 ¹²⁸			4,8(SS) ¹²⁸			
PMMA	LiClO ₄ (1M)	PC/DEC	1,3 ⁷⁵⁵	n.a.	n.a.	-85 ⁷⁵⁵		4,8 (SS) ⁷⁵⁵	T _m = 140 (PVdF/PMMA- Gel) ⁷⁵⁶	+ ⁷⁵⁵	
PEO/PEGDME /LiAlO ₂	LiTFSI (EO/Li: 1/14)	EC(20)	1,9 ⁵⁷¹	-	0,3 ⁵⁷¹	13 ⁵⁷¹	0 (Ni) ⁵⁷ 1	4,8 (SS) ⁵⁷¹	n.a.	+	

[a]: Abgeleitet von ähnlichem Polymerelektrolyten

Tabelle 68: Kennwerte von Polymergelelektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten

Polymer	Li-Leitsalz (c [%-m])	Lösungsmittel (c [%-m])	$\sigma_{\text{ion}, 20^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	$\sigma_{\text{ion}, -20^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	t_{Li}	T_{min} [°C]	η_{Red} [μ]	η_{Ox} [μ]	T_{Dekomp} [°C]	vsLi	Bemerkung
SiO ₂	LiOTf (0,5)	[BuMeIm][BF ₄] (2)	5 ⁵⁷⁶	0,2 ⁵⁷⁶	0,1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	$t_{\text{Li}}([\text{EtMeIm}][\text{TFSI}]_{\text{LiTFSI})_{7/57}$
PEO	LiTFSI (5)	[BuMePyr][TFSI] (27,5)	0,4 ¹⁶⁹	7 · 10 ⁻³ ₁₆₉	0,3 ⁷⁵⁸	-67 ¹⁶⁹	0 (Ni) ¹⁶⁹ 0,5 (SuperP, 90 °C) ⁷⁵⁸	5 (Ni) ¹⁶⁹ 4 (SuperP, 90 °C) ⁷⁵⁸	n.a.	+ ¹⁶⁹	
PVdF-HFP	-	[EtMeIm][FAP]	2 ⁷⁵⁹	n.a.	-	-10 ⁷⁵⁹	$\Delta\eta=4,4$ ⁷⁵⁹		300 ⁷⁵⁹ $T_{\text{m}} = 115$ ₉ ⁷⁵		Konden- sator
PVdF-HFP	-	[EtMeIm][BCN ₄]	9 ⁷⁶⁰	n.a.	-	-55 ⁷⁶⁰	n.a.	n.a.	310 ⁷⁶⁰		Konden- sator
PVdF-HFP	LiTFSI (1M)	[MePrPyr][TFSI] (1M)	0,2 ¹⁵¹	2 · 10 ⁻³ ₁₅₁	0,03 ¹⁵¹	-21 ¹⁵¹	n.a.	5,8 (SS) ¹⁵¹	350 ¹⁵¹	+ ¹⁵¹	
PVdF-HFP	LiTFSI (1M)	[BuEtPp][TFSI] (80)	0,7 ¹⁵³	n.a.	n.a.	120 ¹⁵³	0,75 (Cu) ¹⁵³	4,5 (SPCarbon) ¹⁵³	350 ¹⁵³	+ ¹⁵³	
PVdF- HFP+SiO ₂	LiTFSI (0,41M)	[[(EtOMe)MePyr][TFSI] (70)	0,3 ¹⁵²	0,04 ¹⁵²	0,2 ¹⁵²	-94 ¹⁵²	0,4 (SS) ¹⁵²	4,2 (SS) ¹⁵²		+ ¹⁵²	
PAN	LiTFSI (n.a.)	[BuMePyr][TFSI] (18)	1,7 ⁷⁶¹	0,08 ⁷⁶¹				5 (SS) ⁷⁶¹	300 ⁷⁶¹	+ ⁷⁶¹	+ : MCMB ⁷⁶¹
PAN/PMMA	LiTFSI (n.a.)	[BuMePyr][TFSI] (n.a.)	3,6 ⁷⁶²	n.a.				5,2 (SS) ⁷⁶²		+ ⁷⁶²	

[a]: Abgeleitet von der reinen IL

Tabelle 69: Kennwerte von anorganischen, amorphen Festelektrolyten

Polymer	$\sigma_{ion, 20^\circ C}$ [mS/cm]	$\sigma_{ion, -20^\circ C}$ [mS/cm]	t_{Li}	T_{min} [°C]	η_{red} [V]	η_{ox} [V]	T_{Dekomp} [°C]	vsLi	Bemerkung
$Li_{3,3}PO_{3,8}N_{0,22}$ (LIPON)	0,1 ⁷⁶³	$3 \cdot 10^{-3}$ a	1	<40 ⁵⁸¹	0 ⁷⁶³	5,5 (Pt) ⁷⁶⁴	n.a.	+ ⁵⁹³	+; Geringer R_{CT} an $LiCoO_2$ ⁷⁶⁵ , keine Li-Dendrite ⁷⁶⁴
$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP)	0,7 ⁷⁶⁶	$5 \cdot 10^{-3}$ ⁷⁶⁷	1	<40 ⁷⁶⁷	1,25 ⁵⁸⁷	3 ⁵⁸⁷	$T_g = 650$ ⁷⁶⁸	- ⁷⁶⁶	-; vsH_2O ⁷⁶⁷
$Li_2O \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot TiO_2$ (LISICON)	0,3 ⁷⁶⁹	n.a.	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	+ ⁷⁶⁶	+; vsH_2O ⁵⁸⁹
$70Li_2S \cdot 30P_2S_5$ (thio-LISICON)	2 ⁷⁷⁰	1,5 ^a	1 ⁵⁸³	<-30 ⁵⁸⁵	0 ⁵⁸³	>5 ⁵⁸⁵ 10 (Pt) ⁵⁸³	>240 ¹⁶⁴	+ ⁵⁸³	-; mit $LiCoO_2 \rightarrow$ Bildung von schlecht leitfähiger Schicht ⁵⁸⁵ , vsH_2O ⁷⁷¹
$Li_2S \cdot SiS_2 + Li_4SiO_4$ (thio-LISICON)	0,3 ¹⁴⁰	$7,7 \cdot 10^{-3}$ a	1	n.a.	n.a.	n.a.	>600	+	+; vsH_2O
$60Li_2S \cdot 40SiS_2 \cdot 3Li_3N$ (thio-LISICON)	1,2 ⁵⁸²	0,2 ⁵⁸²	1 ⁵⁸²	n.a.	0 ⁵⁸²	10 ⁵⁸²	$T_g = 350$ ⁵⁸²	+ ⁵⁸²	
$0,59Li_2S \cdot 0,38SiS_2 \cdot 0,03Li_3PO_4$ (thio-LISICON)	1,2 ⁷⁷²	0,19 ⁷⁷²	1	n.a.	0 ⁵⁸⁸	>4 ⁵⁸⁸	n.a.	+ ⁵⁸⁸	

[a]: Berechnet nach Arrheniusgleichung für die Leitfähigkeit aus Temperaturbereich von 20 bis 60 °C.

Tabelle 70: Kennwerte von anorganischen, kristallinen Festelektrolyten

Elektrolyt	$\sigma_{\text{Ion}, 20^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	$\sigma_{\text{Ion}, -20^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	t_{Li}	T_{min} [°C]	η_{red} [V]	η_{ox} [V]	T_{Dekomp} [°C]	vsLi	Bemerkung
Li ₃ N	6,3 ⁷⁷³	1,5 ⁷⁷³	1	n.a.	0,44 ⁵⁹²	3 ⁵⁹⁴	n.a.	- ⁵⁹²	+ : vsH ₂ O ¹²⁹
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	0,2 ⁵⁹⁵	0,035 ^a	1 ¹³¹	n.a.	0 ⁵⁹⁵	5 ⁵⁹⁵	900 ¹²⁹	+	- : mit LiCoO ₂ → Bildung von schlecht leitfähiger La ₂ CoO ₄ -Oberflächenschicht ⁵⁹³ , instabil vs H ₂ O ⁵⁹⁵ + : stabil vs LiCoO ₂ ⁵⁹⁰
Li _{0,5} La _{0,5} TiO ₃	0,63 ¹²⁷	0,05 ^a	1	<-50 ⁷⁷⁴	0,6 ⁷⁷⁵	3,5 ⁵⁹¹	>400 ⁷⁷⁴	- ⁵⁹³	
Li _{0,36} La _{0,56} Ti _{0,97} Al _{0,03} O ₃ (LLTO)	2,95 ⁵⁸⁰	0,3 ⁷⁷⁵	1	<-35 ⁷⁷⁵	1,27 ⁵⁸⁰	3,5 ⁵⁸⁰	900 ⁷⁷⁶	- ⁵⁸⁰	- : Niedrige Leitf. von grain boundary ⁵⁸⁰ ;
0,8 Li _{0,36} La _{0,56} Ti _{0,97} Al _{0,03} O ₃ · 0,2 Li ₄ GeS ₄ -Li ₃ PS ₄	0,2 ⁵⁸⁰	0,012 ^a	1 ⁷⁷⁷	n.a.	0 ⁵⁸⁰	6 ⁵⁸⁰	n.a.	+ ⁵⁸⁰	
Li ₄ GeS ₄ -Li ₃ PS ₄ (thio-LISICON)	2 ⁵⁹²	0,5 ^a	1	n.a.	0 ⁵⁹²	5 ⁵⁹²	>500 ^{592, 778}	+ ⁵⁹²	- : mit LiCoO ₂ → Bildung von schlecht leitfähiger Phase ⁵⁸⁴ , vsH ₂ O ⁵⁸⁰
Li _{1,0} GeP ₂ S ₁₂ (thio-LISICON)	10 ⁵⁷⁹	2 ⁵⁷⁹	1	-110 ⁵⁷⁹	0 ⁵⁷⁹	>5 ⁵⁷⁹	n.a.	+ ⁵⁷⁹	+ : stabil vs LiCoO ₂ ⁵⁷⁹

[a]: Abgeleitet von ähnlichem Polymerelektrolyten

9 Literaturverzeichnis

- [1] T. Garrett, *Are there basic physical constraints on future anthropogenic emissions of carbon dioxide?* Climatic Change **2011**, 104, 437-455.
- [2] S. J. Davis, Caldeira, K., Matthews, H. D., *Future CO₂ Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure*. Science **2010**, 329, 1330-1333.
- [3] R. L. Hirsch, *Mitigation of maximum world oil production: Shortage scenarios*. Energy Policy **2008**, 36, 881-889.
- [4] J. Schmid; *Energiekonzept 2050; Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100% erneuerbaren Energien*; Fraunhofer, Berlin, **2010**; pp 42ff.
- [5] G. Girishkumar, McCloskey, B., Luntz, A. C., et al., *Lithium-Air Battery: Promise and Challenges*. The Journal of Physical Chemistry Letters **2010**, 1, 2193-2203.
- [6] D. MacKay (**2009**) *Sustainable Energy – without the hot air*, UIT,
- [7] D. Rastler; *Electricity Energy Storage Technology Options*; Electric Power Research Institute, Palo Alto, **2010**; pp 3-4 - 3-14.
- [8] E. Rummich (**2009**) *Energiespeicher - Grundlagen, Komponenten, Systeme und Anwendungen*, Renningen, Expert Verlag,
- [9] K. E. Aifantis, Hackney, S. A., Kumar, R. V. (**2010**) *High Energy Density Lithium Batteries*, Weinheim, Wiley-VCH,
- [10] W. Mauch, Mezger, T., Staudacher, T., *Requirements of electric energy storage devices. Stationary and mobile use*. VDI-Berichte **2009**, 2058, 3-23.
- [11] M. Armand, Tarascon, J. M., *Building better batteries*. Nature **2008**, 451, 652-657.
- [12] B. Scrosati, Garche, J., *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 2419-2430.
- [13] E. Helmers (**2009**) *Bitte wenden Sie jetzt : das Auto der Zukunft / Eckard Helmers*, Weinheim, Wiley-VCH,
- [14] General Motors, General Motors, Datasheet EV1, Gen II NiMH, **2003**.
- [15] Vereinte Nationen, Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen New York, **1992**.
- [16] S. Stache, *Merkel will eine Million Elektroautos*, Deutschlandfunk, dradio, 08.10.2013, <http://www.dradio.de/aktuell/2121469/>.
- [17] Smart, Smart, Technische Daten smart fortwo, **2012**.
- [18] Tesla Motors, Tesla, Technische Daten Tesla Model S, **2013**.
- [19] E. Karden, Ploumen, S., Fricke, B., et al., *Energy storage devices for future hybrid electric vehicles*. Journal of Power Sources **2007**, 168, 2-11.
- [20] R. T. Doucette, McCulloch, M. D., *A comparison of high-speed flywheels, batteries, and ultracapacitors on the bases of cost and fuel economy as the energy storage system in a fuel cell based hybrid electric vehicle*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 1163-1170.
- [21] Toyota, Toyota, Datenblatt Prius II, **2003**.
- [22] K. Kelly, Mihalic, M., Zolot, M., *Battery usage and thermal performance of the Toyota Prius and Honda Insight during chassis dynamometer testing*, Proceedings IEEE Battery Conference Applications Advances, **2002**.
- [23] H. L. Ferreira, Garde, R., Fulli, G., et al., *Characterisation of electrical energy storage technologies*. Energy **2013**, 53, 288-298.
- [24] H. Chen, Cong, T. N., Yang, W., et al., *Progress in electrical energy storage system: A critical review*. Progress in Natural Science **2009**, 19, 291-312.
- [25] M. S. Whittingham, *Mechanism of Reduction of the Fluorographite Cathode*. Journal of The Electrochemical Society **1975**, 122, 526-527.
- [26] Energizer, Energizer, Lithium Iron Disulfide Handbook and Application Manual, **2009**.
- [27] M. Rosso, Brissot, C., Teyssot, A., et al., *Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells*. Electrochimica Acta **2006**, 51, 5334-5340.
- [28] Y. Nishi, *Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future*. Journal of Power Sources **2001**, 100, 101-106.
- [29] J. M. Tarascon, Armand, M., *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature **2001**, 414, 359-367.

- [30] A. Jossen, Weydanz, W. (2006) *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1. Auflage, Untermeiningen, Inge Reichardt Verlag,
- [31] R. C. Camp (1994) *Benchmarking*, Camp, R. C., München, Hanser,
- [32] R. Gleich (2001) *Das System des Performance-Measurement*, München, Controlling Verlag Vahlen,
- [33] A. von Ahsen (2010) *Technologieattraktivität Bewertung von Innovationen im Mittelstand*, Berlin Heidelberg, Springer Verlag, pp 1 - 136.
- [34] USGS; *Mineral Commodity-Summaries 2011; 2011*; pp 1-201.
- [35] Hannig F., Smolinka T., Bretschneider P., et al.; *Stand und Entwicklungspotenzial der Speichertechniken für Elektroenergie - Ableitung von Anforderungen an und Auswirkungen auf die Investitionsgüterindustrie*; BMWi-Auftragsstudie 08/28; Berlin, Deutschland, 2009
- [36] C. E. Thomas, *Fuel cell and battery electric vehicles compared*. International Journal of Hydrogen Energy 2009, 34, 6005-6020.
- [37] T. Grube; Jülich, 2013.
- [38] S. Becker, Ledwon, M.; *Zwischenbericht der Arbeitsgruppe 3; Lade-Infrastruktur und Netzintegration*; Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität, Berlin, 2010.
- [39] H. Baum, Dobberstein, J., Schuler, B.; *Nutzen-Kosten-Analyse der Elektromobilität*; Köln, 2011.
- [40] D. Howell, Hybrid Electric Systems, Energy Efficiency & Renewable Energy, Department of Energy, USA, 2011.
- [41] S. Wakabayashi; *Recent Activities and Topics on Battery Technology in Japan*; New Energy and Industrial Technology Development Organization, Japan, 2011.
- [42] A. Lamm, National Platform for Electromobility-Strategic Aims of the Federal Government and the industry, Kraftwerk - Batterie, HDT, Daimler, Aachen, 2011.
- [43] J. Wilhelm; Dissertation, Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems, RWTH-Aachen, Jülich, 2010.
- [44] B. Riegel, *Mobile Brennstoffzellen-Batterie-Hybrid-Anwendungen*. Chemie Ingenieur Technik 2009, 81, 551-557.
- [45] M. Dong; bachelor thesis, Auslegung und Bewertung von Energiespeichern für ein autarkes Photovoltaik-System, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3), Forschungszentrum Jülich, 2012.
- [46] Steca, Steca Elektronik GmbH, PV Autarke Systeme, Memmingen, 2012.
- [47] VDE, DIN 18015, Deutschland, 2013.
- [48] H.-A. Kiehne (2003) *Batterien. Grundlagen und Theorie, aktueller technischer Stand und Entwicklungstendenzen*, Renningen, Expert Verlag,
- [49] P. J. Hall, Mirzaei, M., Fletcher, S. I., et al., *Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance*. Energy & Environmental Science 2010, 3, 1238-1251.
- [50] C. Ponce de León, Frías-Ferrer, A., González-García, J., et al., *Redox flow cells for energy conversion*. Journal of Power Sources 2006, 160, 716-732.
- [51] Hoppecke, Hoppecke, OPzS bloc solar.power, Hannover, 2012.
- [52] E. Buiel, Dickinson, E., Westreich, P., et al.; *Advances in Lead Acid Battery Technology*; Axion Power International Inc., 2010.
- [53] Büttner Elektronik, Büttner Elektronik, Solartechnik & Innovative Elektronik,, Neuenkirchen, 2012.
- [54] E. Mahnke, Mühlenhoff, J.; *Strom speichern*; Agentur für Erneuerbare Energien, Berlin, 2010.
- [55] Panasonic Batteries, Panasonic Batteries, VRLA Handbook, VRLA Batteries - LC-R0612P, 2012.
- [56] C. Y. Wang; PhD thesis, Cathodic materials for nickel-metal hydride batteries, University of Wollongong, Wollongong, 2003.
- [57] E. Hopf, In *Markt & Technik*, Online, Saft trotz hohem Eurokurs und steigenden Rohmaterialpreisen, Vol. 11, 2008; pp. 12-13.
- [58] E. Fromm (1998) *Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures*, Springer-Verlag, Berlin,
- [59] P. Arora, Zhang, Z., *Battery Separators*. Chemical Reviews 2004, 104, 4419-4462.
- [60] GP-Batteries, GP-Batteries, Technical Hand Book, Nickel Metal Hydride, Hong Kong, 2007.

- [61] R. Spotnitz, Franklin, J., *Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells*. Journal of Power Sources **2003**, 113, 81-100.
- [62] Sanyo, Sanyo Nickel-Metal Hydride Rechargeable Batteries, Twicell, Sumoto, **2005**.
- [63] T. Tanaka, Kuzuhara, M., Watada, M., et al., *Effect of rare earth oxide additives on the performance of NiMH batteries*. Journal of Alloys and Compounds **2006**, 408–412, 323-326.
- [64] A. Weber, Mench, M., Meyers, J., et al., *Redox flow batteries: a review*. Journal of Applied Electrochemistry **2011**, 41, 1137-1164.
- [65] M. H. Chakrabarti, Lindfield, E. P., Saleem, M., *Charge-Discharge Performance of a novel undivided redox flow battery for renewable energy storage*. International Journal of Green Energy **2010**, 7, 445-460.
- [66] J. Tübke, Noack, J.; *Redox-Flow-Batterien*; Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Berghausen, **2009**.
- [67] F. C. Walsh; *Redox Flow Batteries for Hybrid Electric Vehicles: Progress and Challenges*; University of Southampton,
- Universiti Malaysia Pahang, **2009**; pp 551 - 557.
- [68] D. You, Zhang, H., Sun, C., et al., *Simulation of the self-discharge process in vanadium redox flow battery*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 1578-1585.
- [69] J. Xi, Wu, Z., Teng, X., et al., *Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries*. Journal of Materials Chemistry **2008**, 18, 1232-1238.
- [70] B. Fang, Wei, Y., Arai, T., et al., *Development of a novel redox flow battery for electricity storage system*. Journal of Applied Electrochemistry **2003**, 33, 197-203.
- [71] X. Lu, Lemmon, J., Sprenkle, V., et al., *Sodium-beta alumina batteries: Status and challenges*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **2010**, 62, 31-36.
- [72] H. Böhm (1999) *Materials for High Temperature Batteries*. Handbook of Battery Materials, Besenhard, J. O., Weinheim, Wiley-VCH, pp 565-592.
- [73] P. Aguiar, Brett, D. J. L., Brandon, N. P., *Feasibility study and techno-economic analysis of an SOFC/battery hybrid system for vehicle applications*. Journal of Power Sources **2007**, 171, 186-197.
- [74] W. Tahir; *The Zinc Air Battery and the Zinc Economy: A virtuous Circle*; A Policy White Paper; Meridian International Research, Martainville, **2007**.
- [75] ReVolt-Technology, Rechargeable Zinc-Air Batteries, Kraftwerk Batterie, Aachen, **2011**.
- [76] Eos, Powering the Dawn of Energy Storage, <http://www.eosenergystorage.com/> (accessed 10.07.2013).
- [77] K. F. Blurton, Sammells, A. F., *Metal/air batteries: Their status and potential -- a review*. Journal of Power Sources **1979**, 4, 263-279.
- [78] E. L. Dewi, Oyaizu, K., Nishide, H., et al., *Cationic polysulfonium membrane as separator in zinc-air cell*. Journal of Power Sources **2003**, 115, 149-152.
- [79] J. Martin, Neburchilov, V., Wang, H., et al.; *Air Cathodes for Metal-Air Batteries and Fuel Cells*; Electrical Power & Energy Conference; **2009**.
- [80] J.-S. Lee, Tai Kim, S., Cao, R., et al., *Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air*. Advanced Energy Materials **2011**, 1, 34-50.
- [81] T. Christen, Ohler, C., *Optimizing energy storage devices using Ragone plots*. Journal of Power Sources **2002**, 110, 107-116.
- [82] L. Gaines, Cuenca, R.; *Costs of Lithium-Ion Batteries for Vehicles*; Argonne National Laboratory, Argonne, **2000**.
- [83] X. Tao, Chen, F., Xia, Y., et al., *Decoration of sulfur with porous metal nanostructures: an alternative strategy for improving the cyclability of sulfur cathode materials for advanced lithium-sulfur batteries*. Chemical Communications **2013**, 49, 4513-4515.
- [84] J. Liu, Lemmon, J., Zhenguo, Y., et al., Patent, Graphene-Sulfur Nanocomposites for Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Electrodes, US 2012/0088154 A1, **2012**.
- [85] Y. Yang, Zheng, G., Cui, Y., *Nanostructured sulfur cathodes*. Chemical Society Reviews **2013**, 42, 3018-3032.

- [86] A. Magasinski, Dixon, P., Hertzberg, B., et al., *High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach*. *Nature Materials* **2010**, 9, 353-358.
- [87] Y.-L. Kim, Sun, Y.-K., Lee, S.-M., *Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology*. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 4500-4504.
- [88] L.-F. Cui, Yang, Y., Hsu, C.-M., et al., *Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries*. *Nano Letters* **2009**, 9, 3370-3374.
- [89] S. H. Park, Kang, S. H., Johnson, C. S., et al., *Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries*. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 262-268.
- [90] Y.-S. Hong, Park, Y. J., Ryu, K. S., et al., *Charge/discharge behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.20}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Co}_{0.20}\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ cathode materials in lithium secondary batteries*. *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1035-1042.
- [91] W. Lu, *Screen Electrode Materials & Cell Chemistries and Streamlining Optimization of Electrode*, Vehicle Technologies Program, Argonne National Laboratory, Washington, **2012**.
- [92] C.-M. Park, Kim, J.-H., Kim, H., et al., *Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries*. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 3115-3141.
- [93] M. Winter, Besenhard, J. O., *Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites*. *Electrochimica Acta* **1999**, 45, 31-50.
- [94] M. Park, Zhang, X., Chung, M., et al., *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 7904-7929.
- [95] J. H. Lee, Lee, H. M., Ahn, S., *Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles--thin rectangular lithium ion and polymer cells*. *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 833-837.
- [96] P. Heitjans, Indris, S., *Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, 15, R1257 - R1289.
- [97] C. Delacourt, Laffont, L., Bouchet, R., et al., *Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) Electrode Materials*. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, A913-A921.
- [98] S. S. Zhang, Xu, K., Jow, T. R., *Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells*. *Electrochimica Acta* **2002**, 48, 241-246.
- [99] S. Kikkawa, Miyazaki, S., Koizumi, M., *Electrochemical aspects of the deintercalation of layered AMO_2 compounds*. *Journal of Power Sources* **1985**, 14, 231-4.
- [100] R. Lakshmanan, Gangulibabu, Bhuvaneswari, D., et al., *Temperature dependent surface morphology and lithium diffusion kinetics of LiCoO_2 cathode*. *Metals and Materials International* **2012**, 18, 249-255.
- [101] R. B. Wright, Motloch, C. G., Belt, J. R., et al., *Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources* **2002**, 110, 445-470.
- [102] H. Wang, Tan, T. A., Yang, P., et al., *High-Rate Performances of the Ru-Doped Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Effects of Doping and Particle Size*. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 6102-6110.
- [103] T.-F. Yi, Li, C.-Y., Zhu, Y.-R., et al., *Electrochemical intercalation kinetics of lithium ions for spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material*. *Russian Journal of Electrochemistry* **2010**, 46, 227-232.
- [104] K. Dokko, Horikoshi, S., Nishizawa, M., et al., *Chronoamperometric studies of LiCoO_2 and LiNiO_2 particles during lithium-ion insertion/extraction*. *Electrochemical Society Proceedings* **2000**, 99-25, 290-297.
- [105] X. Zhang, Mauger, A., Jiang, W., et al., *Diffusion of Li^+ Ions in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$* . *ECS Transactions* **2011**, 35, 89-94.
- [106] M. Menetrier, Saadoun, I., Levasseur, S., et al., *The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : electronic properties and ^7Li NMR study*. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 1135-1140.
- [107] K. T. Fehr, Holzapfel, M., Laumann, A., et al., *DC and AC conductivity of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ spinel*. *Solid State Ionics* **2010**, 181, 1111-1118.
- [108] M. Mohamedi, Makino, M., Dokko, K., et al., *Electrochemical investigation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film intercalation electrodes*. *Electrochimica Acta* **2002**, 48, 79-84.

- [109] N. Takami, Satoh, A., Hara, M., et al., *Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **1995**, 142, 371-379.
- [110] A. Funabiki, Inaba, M., Ogumi, Z., et al., *Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder*. Journal of The Electrochemical Society **1998**, 145, 172-178.
- [111] H. Mehrer (2007) *Diffusion in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Springer,
- [112] F. Munakata, Ito, T., Ohsawa, Y., et al., *Chemical diffusion of Li^+ ion in orthorhombic- LiMnO_2* . Journal of Materials Science Letters **2002**, 21, 117-119.
- [113] M. Wohlfahrt-Mehrens, Einführung Materialien für Batterien, Praxis-Seminar Lithium-Batterien, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), WBZU, Ulm, **2011**.
- [114] K. Amine, Liu, J., Kang, S., et al., *Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications*. Journal of Power Sources **2004**, 129, 14-19.
- [115] Y. V. Mikhaylik, Akridge, J. R., *Low Temperature Performance of Li/S Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2003**, 150, A306-A311.
- [116] K. Ju Bin, Dong Jin, K., Kyung Yoon, C., et al., *Research on carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ material for lithium ion batteries*. Physica Scripta **2010**, 2010, 014026 - 014030.
- [117] P. Novak (2010) *Carbon materials in lithium-ion batteries*. Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, pp
- [118] K. Naoi, 'Nanohybrid Capacitor': The Next Generation Electrochemical Capacitors. Fuel Cells **2010**, 10, 825-833.
- [119] K. Xu, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews **2004**, 104, 4303-4418.
- [120] G. Ning, Popov, B. N., *Cycle Life Modeling of Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2004**, 151, A1584-A1591.
- [121] M. Gaberscek, Dominko, R., Jamnik, J., *Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes*. Electrochemistry Communications **2007**, 9, 2778-2783.
- [122] T. Utsunomiya, Hatozaki, O., Yoshimoto, N., et al., *Influence of particle size on the self-discharge behavior of graphite electrodes in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 8675-8682.
- [123] B. Li, Han, C., He, Y.-B., et al., *Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite with super rate performance*. Energy & Environmental Science **2012**, 5, 9595-9602.
- [124] T. H. Hwang, Lee, Y. M., Kong, B.-S., et al., *Electrospun Core-Shell Fibers for Robust Silicon Nanoparticle-Based Lithium Ion Battery Anodes*. Nano Letters **2011**, 12, 802-807.
- [125] I. A. Profatlova, Langer, T., Badillo, J. P., et al., *Thermally Induced Reactions between Lithiated Nano-Silicon Electrode and Electrolyte for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2012**, 159, A657-A663.
- [126] I. A. Profatlova, Stock, C., Schmitz, A., et al., *Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate*. Journal of Power Sources **2013**, 222, 140-149.
- [127] R. C. Agrawal, Gupta, R. K., *Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview*. Journal of Materials Science **1999**, 34, 1131-1162.
- [128] J. Y. Song, Wang, Y. Y., Wan, C. C., *Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **1999**, 77, 183-197.
- [129] E. J. Cussen, *Structure and ionic conductivity in lithium garnets*. Journal of Materials Chemistry **2010**, 20, 5167-5173.
- [130] D. Baril, Michot, C., Armand, M., *Electrochemistry of liquids vs. solids: Polymer electrolytes*. Solid State Ionics **1997**, 94, 35-47.
- [131] R. Murugan, Thangadurai, V., Weppner, W., *Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$* . Angewandte Chemie International Edition **2007**, 46, 7778-7781.
- [132] J. Rogez, Knauth, P., Garnier, A., et al., *Determination of the crystallization enthalpies of lithium ion conducting aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids **2000**, 262, 177-182.
- [133] R. G. Linford (1990) *Electrochemical science and technology of polymers*, British Polymer Journal, 2nd, London, Elsevier Applied Science, pp 281.

- [134] L. Niedzicki, Kasprzyk, M., Kuziak, K., et al., *Liquid electrolytes based on new lithium conductive imidazole salts*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 1386-1391.
- [135] M. Galinski, Lewandowski, A., Stepniak, I., *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica Acta **2006**, 51, 5567-5580.
- [136] R. T. Carlin, Osteryoung, R. A., *Microelectrodes in the examination of anodic and cathodic limit reactions of an ambient temperature molten salt*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **1988**, 252, 81-89.
- [137] P. G. Bruce, Hardgrave, M. T., Vincent, C. A., *The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method*. Solid State Ionics **1992**, 53-56, 1087-1094.
- [138] A. Mary Sukeshini, Nishimoto, A., Watanabe, M., *Transport and electrochemical characterization of plasticized poly(vinyl chloride) solid electrolytes*. Solid State Ionics **1996**, 86-88, Part 1, 385-393.
- [139] C. Capiglia, Saito, Y., Yamamoto, H., et al., *Transport properties and microstructure of gel polymer electrolytes*. Electrochimica Acta **2000**, 45, 1341-1345.
- [140] J. W. Fergus, *Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 4554-4569.
- [141] M. Anne Mehta, Fujinami, T., Inoue, S., et al., *The use of boroxine rings for the development of high performance polymer electrolytes*. Electrochimica Acta **2000**, 45, 1175-1180.
- [142] A. Manuel Stephan, Nahm, K. S., *Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries*. Polymer **2006**, 47, 5952-5964.
- [143] M. Clericuzio, Parker Jr, W. O., Soprani, M., et al., *Ionic diffusivity and conductivity of plasticized polymer electrolytes: PMFG-NMR and complex impedance studies*. Solid State Ionics **1995**, 82, 179-192.
- [144] I. M. Ward, Williamson, M. J., Hubbard, H. V. S. A., et al., *NMR studies of ionic mobility in polymer gel electrolytes for advanced lithium batteries*. Journal of Power Sources **1999**, 81-82, 700-704.
- [145] K. M. Abraham, Jiang, Z., Carroll, B., *Highly Conductive PEO-like Polymer Electrolytes*. Chemistry of Materials **1997**, 9, 1978-1988.
- [146] F. Groce, Gerace, F., Dautzemberg, G., et al., *Synthesis and characterization of highly conducting gel electrolytes*. Electrochimica Acta **1994**, 39, 2187-2194.
- [147] A. Noda, Hayamizu, K., Watanabe, M., *Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H and ^{19}F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B **2001**, 105, 4603-4610.
- [148] K. Hayamizu, Aihara, Y., Nakagawa, H., et al., *Ionic Conduction and Ion Diffusion in Binary Room-Temperature Ionic Liquids Composed of [emim][BF₄] and LiBF₄*. The Journal of Physical Chemistry B **2004**, 108, 19527-19532.
- [149] M. J. Monteiro, Bazito, F. F. C., Siqueira, L. J. A., et al., *Transport Coefficients, Raman Spectroscopy, and Computer Simulation of Lithium Salt Solutions in an Ionic Liquid*. The Journal of Physical Chemistry B **2008**, 112, 2102-2109.
- [150] T. Frömling, Kunze, M., Schönhoff, M., et al., *Enhanced Lithium Transference Numbers in Ionic Liquid Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B **2008**, 112, 12985-12990.
- [151] H. Ye, Huang, J., Xu, J. J., et al., *Li ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquid/PVDF-HFP blends*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, A1048-A1057.
- [152] S. Ferrari, Quartarone, E., Mustarelli, P., et al., *Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 559-566.
- [153] A. Fernicola, Weise, F. C., Greenbaum, S. G., et al., *Lithium-Ion-Conducting Electrolytes: From an Ionic Liquid to the Polymer Membrane*. Journal of The Electrochemical Society **2009**, 156, A514-A520.
- [154] F. G. Riddell, Arumugam, S., *Surface charge effects upon membrane transport processes: the effects of surface charge on the monensin-mediated transport of lithium ions through phospholipid bilayers studied by ^7Li -NMR spectroscopy*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes **1988**, 945, 65-72.

- [155] C. Roux, Gorecki, W., Sanchez, J. Y., et al., *Physical properties of polymer electrolytes: nuclear magnetic resonance investigation*. Journal of Physics: Condensed Matter **1996**, 8, 7005.
- [156] F. Croce, Appetecchi, G. B., Persi, L., et al., *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries*. Nature **1998**, 394, 456-458.
- [157] D. Yaakov, Gofer, Y., Aurbach, D., et al., *On the Study of Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries That Can Work Over a Wide Temperature Range*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A1383-A1391.
- [158] B. K. Mandal, Padhi, A. K., Shi, Z., et al., *New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries*. Journal of Power Sources **2006**, 162, 690-695.
- [159] M. C. Smart, Ratnakumar, B. V., Whitcanack, L. D., et al., *Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes*. Journal of Power Sources **2003**, 119-121, 349-358.
- [160] H.-B. Han, Zhou, S.-S., Zhang, D.-J., et al., *Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 3623-3632.
- [161] T. Yamamoto, Hara, T., Segawa, K., et al., *4.4 V lithium-ion polymer batteries with a chemical stable gel electrolyte*. Journal of Power Sources **2007**, 174, 1036-1040.
- [162] C. D. Robitaille, Fauteux, D., *Phase Diagrams and Conductivity Characterization of Some PEO -LiX Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **1986**, 133, 315-325.
- [163] J. P. Salminen, Prausnitz, J., Newman, J., *Studies of Ionic Liquids in Lithium-Ion Battery Test Systems*. ECS Transactions **2006**, 1, 107-118.
- [164] F. Mizuno, Hayashi, A., Tadanaga, K., et al., *New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from Li₂S-P₂S₅ Glasses*. Advanced Materials **2005**, 17, 918-921.
- [165] V. Thangadurai, Kaack, H., Weppner, W. J. F., *Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₅La₃M₂O₁₂ (M = Nb, Ta)*. Journal of the American Ceramic Society **2003**, 86, 437-440.
- [166] W. A. Henderson, Passerini, S., *Phase Behavior of Ionic Liquid-LiX Mixtures: Pyrrolidinium Cations and TFSI- Anions*. Chemistry of Materials **2004**, 16, 2881-2885.
- [167] G. B. Appetecchi, Montanino, M., Balducci, A., et al., *Lithium insertion in graphite from ternary ionic liquid-lithium salt electrolytes: I. Electrochemical characterization of the electrolytes*. Journal of Power Sources **2009**, 192, 599-605.
- [168] E. Paillard, Zhou, Q., Henderson, W. A., et al., *Electrochemical and Physicochemical Properties of PY14 FSI-Based Electrolytes with LiFSI*. Journal of The Electrochemical Society **2009**, 156, A891-A895.
- [169] G. T. Kim, Appetecchi, G. B., Carewska, M., et al., *UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 6130-6137.
- [170] P. E. Stallworth, Greenbaum, S. G., Croce, F., et al., *Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly(methylmethacrylate)*. Electrochimica Acta **1995**, 40, 2137-2141.
- [171] L. van Wüllen, Echelmeyer, T., Voigt, N., et al., *Local Li Cation Coordination and Dynamics in Novel Solid Electrolytes*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **2010**, 224, 1735-1769.
- [172] A. Ramzy, Thangadurai, V., *Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes*. ACS Applied Materials & Interfaces **2010**, 2, 385-390.
- [173] T. Fukushima, Matsuda, Y., Hashimoto, H., et al., *Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy*. Journal of Power Sources **2002**, 110, 34-37.
- [174] Y. Ikezawa, Nishi, H., *In situ FTIR study of the Cu electrode/ethylene carbonate solution interface*. Electrochimica Acta **2008**, 53, 3663-3669.
- [175] A. K. N. Reddy, Bockris, J. O. M., Gamboa-Aldeco, M. (2000) *Modern Electrochemistry*, Ionics, 2nd, New York, Kluwer Academic,
- [176] H. P. Chen, Fergus, J. W., Jang, B. Z., *The Effect of Ethylene Carbonate and Salt Concentration on the Conductivity of Propylene Carbonate/Lithium Perchlorate Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **2000**, 147, 399-406.

- [177] F. M. Gray (1991) *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Application*, New York, Wiley-VCH,
- [178] B. G. Nicolau, Sturlaugson, A., Fruchey, K., et al., *Room Temperature Ionic Liquid-Lithium Salt Mixtures: Optical Kerr Effect Dynamical Measurements*. The Journal of Physical Chemistry B **2010**, 114, 8350-8356.
- [179] J. Pitawala, Kim, J.-K., Jacobsson, P., et al., *Phase behaviour, transport properties, and interactions in Li-salt doped ionic liquids*. Faraday Discussions **2012**, 154, 71-80.
- [180] W. Wieczorek, Raducha, D., Zalewska, A., et al., *Effect of salt concentration on the conductivity of PEO-based composite polymeric electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B **1998**, 102, 8725-8731.
- [181] A. Ferry, Jacobsson, P., Torell, L. M., *The molar conductivity behavior in polymer electrolytes at low salt concentrations; A Raman study of poly(propylene glycol) complexed with LiCF₃SO₃*. Electrochimica Acta **1995**, 40, 2369-2373.
- [182] C. Austen Angell, Fan, J., Liu, C., et al., *Li-conducting ionic rubbers for lithium battery and other applications*. Solid State Ionics **1994**, 69, 343-353.
- [183] T.-Y. Wu, Hao, L., Chen, P.-R., et al., *Ionic conductivity and transporting properties in LiTFSI-doped bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte*. International Journal of Electrochemical Science **2013**, 8, 2606-2624.
- [184] A. Martinelli, Matic, A., Jacobsson, P., et al., *Phase Behavior and Ionic Conductivity in Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Doped Ionic Liquids of the Pyrrolidinium Cation and Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Anion*. The Journal of Physical Chemistry B **2009**, 113, 11247-11251.
- [185] F. T. Wagner, Lakshmanan, B., Mathias, M. F., *Electrochemistry and the Future of the Automobile*. The Journal of Physical Chemistry Letters **2010**, 1, 2204-2219.
- [186] F. Mizuno, Hayashi, A., Tadanaga, K., et al., *Effects of Conductive Additives in Composite Positive Electrodes on Charge-Discharge Behaviors of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2005**, 152, A1499-A1503.
- [187] W.-Z. Cai, Tu, S.-T., Gong, J.-M., *A Physically Based Percolation Model of the Effective Electrical Conductivity of Particle Filled Composites*. Journal of Composite Materials **2006**, 40, 2131-2142.
- [188] C. de las Casas, Li, W., *A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material*. Journal of Power Sources **2012**, 208, 74-85.
- [189] S. S. Zhang, *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2006**, 162, 1379-1394.
- [190] S. S. Zhang, *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*. Journal of Power Sources **2007**, 164, 351-364.
- [191] D. Guy, Lestriez, B., Bouchet, R., et al., *Critical Role of Polymeric Binders on the Electronic Transport Properties of Composites Electrode*. Journal of The Electrochemical Society **2006**, 153, A679-A688.
- [192] J. Li, Lewis, R. B., Dahn, J. R., *Sodium Carboxymethyl Cellulose*. Electrochemical and Solid-State Letters **2007**, 10, A17-A20.
- [193] G. T. Kim, Jeong, S. S., Joost, M., et al., *Use of natural binders and ionic liquid electrolytes for greener and safer lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 2187-2194.
- [194] Z. Chen, Qin, Y., Amine, K., *Redox shuttles for safer lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta **2009**, 54, 5605-5613.
- [195] U. S. Kim, Shin, C. B., Kim, C.-S., *Effect of electrode configuration on the thermal behavior of a lithium-polymer battery*. Journal of Power Sources **2008**, 180, 909-916.
- [196] Li-Tec Battery GmbH & Co. KG, Li-Tec, HEI 40 High Energy Zelle - ICMNP 110190240, Kamenz, **2008**.
- [197] J. Vetter, Novák, P., Wagner, M. R., et al., *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2005**, 147, 269-281.
- [198] M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chemical Reviews **2004**, 104, 4271-4302.
- [199] F. J. Martino, Gay, E. C., Moore, W. E., *Status Cells: A Demonstration of Performance Reproducibility, Capacity Retention, and Cycle Life for LiAl/FeS Cells*. Journal of The Electrochemical Society **1982**, 129, 2701-2706.

- [200] P. Ramadass, Haran, B., White, R., et al., *Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells*. Journal of Power Sources **2003**, 123, 230-240.
- [201] M. Dubarry, Liaw, B. Y., *Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell*. Journal of Power Sources **2009**, 194, 541-549.
- [202] J. Belt, Utgikar, V., Bloom, I., *Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 10213-10221.
- [203] E. V. Thomas, Case, H. L., Doughty, D. H., et al., *Accelerated power degradation of Li-ion cells*. Journal of Power Sources **2003**, 124, 254-260.
- [204] J. Barnes, Battaglia, V. S., Belt, J., et al.; *PNGV Battery Test Manual*; Department of Energy, **2001**.
- [205] M. R. Wagner, Raimann, P. R., Trifonova, A., et al., *Dilatometric and mass spectrometric investigations on lithium ion battery anode materials*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **2004**, 379, 272-276.
- [206] D. D. MacNeil, Lu, Z., Chen, Z., et al., *A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes*. Journal of Power Sources **2002**, 108, 8-14.
- [207] D. H. Jang, Oh, S. M., *Electrolyte Effects on Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V Li/Li_xMn₂O₄ Rechargeable Cells*. Journal of The Electrochemical Society **1997**, 144, 3342-3348.
- [208] L. X. Yuan, Feng, J. K., Ai, X. P., et al., *Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte*. Electrochemistry Communications **2006**, 8, 610-614.
- [209] G. A. Nazri, Rougier, A., Kia, K. F., *Synthesis, characterization, and electrochemical performances of substituted layered transition metal oxides, LiM₁₋₃M'₃O₂, (M=Ni, and Co, M'=B and Al)*. Material Research Society Symposium Proceedings **1997**, 453, 635-646.
- [210] K. Ozawa, *Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system*. Solid State Ionics **1994**, 69, 212-221.
- [211] D. P. Abraham, Reynolds, E. M., Sammann, E., et al., *Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and Li₄/3Ti₅/3O₄ electrodes*. Electrochimica Acta **2005**, 51, 502-510.
- [212] M. Safari, Delacourt, C., *Simulation-Based Analysis of Aging Phenomena in a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A1436-A1447.
- [213] K. Edström, Gustafsson, T., Thomas, J. O., *The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery*. Electrochimica Acta **2004**, 50, 397-403.
- [214] R. Marom, Amalraj, S. F., Leifer, N., et al., *A review of advanced and practical lithium battery materials*. Journal of Materials Chemistry **2011**, 21, 9938-9954.
- [215] G. E. Blomgren, *Electrolytes for advanced batteries*. Journal of Power Sources **1999**, 81-82, 112-118.
- [216] I. Bloom, Jones, S. A., Battaglia, V. S., et al., *Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells*. Journal of Power Sources **2003**, 124, 538-550.
- [217] K. Amine, Liu, J., Belharouak, I., *High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells*. Electrochemistry Communications **2005**, 7, 669-673.
- [218] T. Utsunomiya, Hatozaki, O., Yoshimoto, N., et al., *Self-discharge behavior and its temperature dependence of carbon electrodes in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 8598-8603.
- [219] A. M. Andersson, Edström, K., *Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A1100.
- [220] G. Dahlin, Strom, K. (2010) *Lithium Batteries*, New York, Nova Science Publishers, Inc.,
- [221] K. E. Thomas, Bogatu, C., Newman, J., *Measurement of the Entropy of Reaction as a Function of State of Charge in Doped and Undoped Lithium Manganese Oxide*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A570-A575.
- [222] S. P. Verevkin, Emel'yanenko, V. N., Toktonov, A. V., et al., *Cyclic alkylene carbonates. Experiment and first principle calculations for prediction of*

- thermochemical properties*. Journal of Chemical Thermodynamics **2008**, 40, 1428-1432.
- [223] M. Zhao, Dewald, H. D., Staniewicz, R. J., *Quantitation of the dissolution of battery-grade copper foils in lithium-ion battery electrolytes by flame atomic absorption spectroscopy*. Electrochimica Acta **2004**, 49, 683-689.
- [224] M. Ecker, Gerschler, J. B., Vogel, J., et al., *Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data*. Journal of Power Sources **2012**, 215, 248-257.
- [225] S. Sankarasubramanian, Krishnamurthy, B., *A capacity fade model for lithium-ion batteries including diffusion and kinetics*. Electrochimica Acta **2012**, 70, 248-254.
- [226] T. Bergholz, Wackerl, J., Korte, C., et al., Patent, Vorrichtung und Verfahren zur qualitativen Bestimmung des Betriebszustandes eines Prüfobjekts, EP000002703830A2, August, **2012**.
- [227] J. Wang, Liu, P., Hicks-Garner, J., et al., *Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 3942-3948.
- [228] D. U. Sauer, Lifetime of Lithium-ion batteries in vehicles, RWTH-Aachen, KVN-Summer School Bochum, **2010**.
- [229] A. Jossen, Batteriesystemtechnik, Praxis-Seminar Lithium-Batterien, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), TU München, Ulm, **2011**.
- [230] C.-K. Huang, Sakamoto, J. S., Wolfenstine, J., et al., *The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society **2000**, 147, 2893-2896.
- [231] K. A. Walz, Johnson, C. S., Genthe, J., et al., *Elevated temperature cycling stability and electrochemical impedance of LiMn₂O₄ cathodes with nanoporous ZrO₂ and TiO₂ coatings*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 4943-4951.
- [232] M. Inaba, Tomiyasu, H., Tasaka, A., et al., *Atomic Force Microscopy Study on the Stability of a Surface Film Formed on a Graphite Negative Electrode at Elevated Temperatures*. Langmuir **2004**, 20, 1348-1355.
- [233] K. Takei, Kumai, K., Kobayashi, Y., et al., *Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test*. Journal of Power Sources **2001**, 97-98, 697-701.
- [234] J. Cho, Kim, Y. J., Kim, T.-J., et al., *Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell*. Angewandte Chemie International Edition **2001**, 40, 3367-3369.
- [235] P. Ramadass, Haran, B., White, R., et al., *Performance study of commercial LiCoO₂ and spinel-based Li-ion cells*. Journal of Power Sources **2002**, 111, 210-220.
- [236] A. Eddahech, Briat, O., Henry, H., et al., *C-Rate, T, SOC-Einfluss auf LIB, Ageing monitoring of lithium-ion cell during power cycling tests*. Microelectronics Reliability **2011**, 51, 1968-1971.
- [237] Akasol GmbH, Akasol GmbH, AKA System, Hannover, **2012**.
- [238] C.-M. Chu, Liu, C.-Y., Wang, Y.-Y., et al., *LiC₆/LiCoO₂ - R_{SEI,Q,On} the evaluation of the factors influencing the rate capability of a LiCoO₂/Li battery*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **2012**, 43, 201-206.
- [239] M. Fleckenstein, Bohlen, O., Roscher, M. A., et al., *Current density and state of charge inhomogeneities in Li-ion battery cells with LiFePO₄ as cathode material due to temperature gradients*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 4769-4778.
- [240] C. Delmas, Cognac-Auradou, H., Cocciantelli, J. M., et al., *The Li_xV₂O₅ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation*. Solid State Ionics **1994**, 69, 257-264.
- [241] R. A. Huggins (2009) *Advanced Batteries*, New York, Springer Science & Business Media,
- [242] C. K. Chan, Peng, H., Liu, G., et al., *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nat Nano **2008**, 3, 31-35.
- [243] H. Wang, Jang, Y.-I., Huang, B., et al., *TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 473-480.
- [244] D. Wang, Wu, X., Wang, Z., et al., *Cracking causing cyclic instability of LiFePO₄ cathode material*. Journal of Power Sources **2005**, 140, 125-128.

- [245] M. Winter, *The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **2009**, 223, 1395-1406.
- [246] Y.-T. Cheng, Verbrugge, M. W., *Diffusion-Induced Stress, Interfacial Charge Transfer, and Criteria for Avoiding Crack Initiation of Electrode Particles*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A508-A516.
- [247] S. D. Beattie, Larcher, D., Morcrette, M., et al., *Si Electrodes for Li-Ion Batteries---A New Way to Look at an Old Problem*. Journal of The Electrochemical Society **2008**, 155, A158-A163.
- [248] N. S. Hochgatterer, Schweiger, M. R., Koller, S., et al., *Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability*. Electrochemical and Solid-State Letters **2008**, 11, A76-A80.
- [249] J. F. M. Oudenhoven, Baggetto, L., Notten, P. H. L., *All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts*. Advanced Energy Materials **2011**, 1, 10-33.
- [250] G. Derrien, Hassoun, J., Panero, S., et al., *Nanostructured Sn–C Composite as an Advanced Anode Material in High-Performance Lithium-Ion Batteries*. Advanced Materials **2007**, 19, 2336-2340.
- [251] J. K. Ngala, Chernova, N. A., Ma, M., et al., *The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound*. Journal of Materials Chemistry **2004**, 14, 214-220.
- [252] M. Ma, Chernova, N. A., Toby, B. H., et al., *Structural and electrochemical behavior of $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$* . Journal of Power Sources **2007**, 165, 517-534.
- [253] V. Manev, Spittler, T., Steward, M., et al., Patent, Negative Electrode for Lithium Ion Battery, US 2010/0178556A1, **2010**.
- [254] I. Amadei, Panero, S., Scrosati, B., et al., *The Ni_3Sn_4 intermetallic as a novel electrode in lithium cells*. Journal of Power Sources **2005**, 143, 227-230.
- [255] X.-Y. Qiu, Zhuang, Q.-C., Zhang, Q.-Q., et al., *Electrochemical and electronic properties of LiCoO_2 cathode investigated by galvanostatic cycling and EIS*. Physical Chemistry Chemical Physics **2012**, 14, 2617-2630.
- [256] I. Belharouak, Sun, Y.-K., Lu, W., et al., *On the Safety of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Lithium-Ion Battery System*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, A1083-A1087.
- [257] H. Yang, Bang, H., Amine, K., et al., *Investigations of the Exothermic Reactions of Natural Graphite Anode for Li-Ion Batteries during Thermal Runaway*. Journal of The Electrochemical Society **2005**, 152, A73-A79.
- [258] H. Döring, Sicherheit von Batterien, Praxis-Seminar Lithium-Batterien, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), WBZU, Ulm, **2011**.
- [259] H. Maleki, Deng, G., Anani, A., et al., *Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 3224-3229.
- [260] D. P. Abraham, Roth, E. P., Kostecki, R., et al., *Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells*. Journal of Power Sources **2006**, 161, 648-657.
- [261] Y. Zeng, Wu, K., Wang, D., et al., *Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries*. Journal of Power Sources **2006**, 160, 1302-1307.
- [262] W. Haiyan, Aidong, T., Kelong, H., *Thermal Behavior Investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Based Li ion Battery under Overcharged Test*. Chinese journal of chemistry **2011**, 29, 27-32.
- [263] T. Yoshida, Kitoh, K., Ohtsubo, S., et al., *Safety Performance of Large and High-Power Lithium-Ion Batteries with Manganese Spinel and Meso Carbon Fiber*. Electrochemical and Solid-State Letters **2007**, 10, A60-A64.
- [264] H. H. Lee, Wan, C. C., Wang, Y. Y., *Thermal Stability of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes of Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2004**, 151, A542-A547.
- [265] L. J. Krause, Lamanna, W., Summerfield, J., et al., *Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells*. Journal of Power Sources **1997**, 68, 320-325.
- [266] T.-F. Yi, Zhu, Y.-R., Zhu, X.-D., et al., *A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery*. Ionics **2009**, 15, 779-784.

- [267] H. F. Xiang, Wang, H., Chen, C. H., et al., *Thermal stability of LiPF₆-based electrolyte and effect of contact with various delithiated cathodes of Li-ion batteries*. Journal of Power Sources **2009**, 191, 575-581.
- [268] A. M. Andersson, Herstedt, M., Bishop, A. G., et al., *The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes*. Electrochimica Acta **2002**, 47, 1885-1898.
- [269] Z. Chen, Qin, Y., Ren, Y., et al., *Multi-scale study of thermal stability of lithiated graphite*. Energy & Environmental Science **2011**, 4, 4023-4030.
- [270] Q. Wang, Sun, J., Chen, C., *Effects of solvents and salt on the thermal stability of lithiated graphite used in lithium ion battery*. Journal of Hazardous Materials **2009**, 167, 1209-1214.
- [271] M. N. Richard, Dahn, J. R., *Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. I. Experimental*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 2068-2077.
- [272] K.-H. Choi, Jeon, J.-H., Park, H.-K., et al., *Electrochemical performance and thermal stability of LiCoO₂ cathodes surface-modified with a sputtered thin film of lithium phosphorus oxynitride*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 8317-8321.
- [273] D. D. MacNeil, Dahn, J. R., *The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: I. Li_{0.5}CoO₂*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A1205-A1210.
- [274] J.-i. Yamaki, Baba, Y., Katayama, N., et al., *Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO₂ cathode or lithiated carbon anode*. Journal of Power Sources **2003**, 119-121, 789-793.
- [275] Y. Baba, Okada, S., Yamaki, J.-i., *Thermal stability of Li_xCoO₂ cathode for lithium ion battery*. Solid State Ionics **2002**, 148, 311-316.
- [276] S. K. Martha, Haik, O., Zinigrad, E., et al., *On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A1115-A1122.
- [277] I. Belharouak, Vissers, D., Amine, K., *Thermal Stability of the Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ Cathode in the Presence of Cell Components*. Journal of The Electrochemical Society **2006**, 153, A2030-A2035.
- [278] G. Chen, Richardson, T. J., *Thermal instability of Olivine-type LiMnPO₄ cathodes*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 1221-1224.
- [279] F. Zhou, Zhao, X., van Bommel, A., et al., *Comparison of Li[Li_{1/9}Ni_{1/3}Mn_{5/9}]O₂, Li[Li_{1/5}Ni_{1/5}Mn_{3/5}]O₂, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, and LiNi_{2/3}Mn_{1/3}O₂ as High Voltage Positive Electrode Materials*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A187-A191.
- [280] M. Guilmard, Croguennec, L., Delmas, C., *Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part II: Li_xNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂ and Li_xNi_{0.90}Mn_{0.10}O₂ (x = 0.50 and 0.30). Comparison with Li_xNi_{1.02}O₂ and Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O₂*. Chemistry of Materials **2003**, 15, 4484-4493.
- [281] L. Wang, Maxisch, T., Ceder, G., *A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials*. Chemistry of Materials **2006**, 19, 543-552.
- [282] Y. Xia, Fujieda, T., Tatsumi, K., et al., *Thermal and electrochemical stability of cathode materials in solid polymer electrolyte*. Journal of Power Sources **2001**, 92, 234-243.
- [283] A. Yamada, Chung, S. C., Hinokuma, K., *Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A224-A229.
- [284] S.-H. Kang, Lu, W., Gallagher, K. G., et al., *Study of Li_{1+x}(Mn_{4/9}Co_{1/9}Ni_{4/9})1-xO₂ Cathode Materials for Vehicle Battery Applications*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A936-A941.
- [285] Y. S. Chung, Yoo, S. H., Kim, C. K., *Enhancement of Meltdown Temperature of the Polyethylene Lithium-Ion Battery Separator via Surface Coating with Polymers Having High Thermal Resistance*. Industrial & Engineering Chemistry Research **2009**, 48, 4346-4351.
- [286] H. Maleki, Deng, G., Kerzhner-Haller, I., et al., *Thermal Stability Studies of Binder Materials in Anodes for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2000**, 147, 4470-4475.

- [287] A. D. Pasquier, Disma, F., Bowmer, T., et al., *Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **1998**, 145, 472-477.
- [288] Y.-S. Park, Lee, S.-M., *Effects of particle size on the thermal stability of lithiated graphite anode*. Electrochimica Acta **2009**, 54, 3339-3343.
- [289] P. Arora, White, R. E., Doyle, M., *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **1998**, 145, 3647-3667.
- [290] S.-T. Myung, Hitoshi, Y., Sun, Y.-K., *Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry **2011**, 21, 9891-9911.
- [291] P. G. Bruce, Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., et al., *Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage*. Nature Materials **2012**, 11, 19-29.
- [292] H. Maleki, Howard, J. N., *Role of the cathode and anode in heat generation of Li-ion cells as a function of state of charge*. Journal of Power Sources **2004**, 137, 117-127.
- [293] D. Aurbach, Markovsky, B., Salitra, G., et al., *Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources **2007**, 165, 491-499.
- [294] T. Sasaki, Nonaka, T., Oka, H., et al., *Capacity-Fading Mechanisms of LiNiO₂-Based Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2009**, 156, A289-A293.
- [295] R. Kizilel, Sabbah, R., Selman, J. R., et al., *An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs*. Journal of Power Sources **2009**, 194, 1105-1112.
- [296] G. Venugopal, *Characterization of thermal cut-off mechanisms in prismatic lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2001**, 101, 231-237.
- [297] K. W. Song, Kim, C. K., *Coating with macroporous polyarylate via a nonsolvent induced phase separation process for enhancement of polyethylene separator thermal stability*. Journal of Membrane Science **2010**, 352, 239-246.
- [298] B. A. Johnson, White, R. E., *Characterization of commercially available lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **1998**, 70, 48-54.
- [299] S.-Y. Lee, Yong, H. H., Kim, S. K., et al., *Performance and thermal stability of LiCoO₂ cathode modified with ionic liquid*. Journal of Power Sources **2005**, 146, 732-735.
- [300] J. Le Bideau, Viau, L., Vioux, A., *Ionogels, ionic liquid based hybrid materials*. Chemical Society Reviews **2011**, 40, 907-925.
- [301] I. A. Profatlova, Choi, N.-S., Roh, S. W., et al., *Electrochemical and thermal properties of graphite electrodes with imidazolium- and piperidinium-based ionic liquids*. Journal of Power Sources **2009**, 192, 636-643.
- [302] J. Zheng, Zhu, D., Yang, Y., et al., *The effects of N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based electrolyte on the electrochemical performance of high capacity cathode material Li[L_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂*. Electrochimica Acta **2012**, 59, 14-22.
- [303] B. Garcia, Lavallée, S., Perron, G., et al., *Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte*. Electrochimica Acta **2004**, 49, 4583-4588.
- [304] S.-Y. Lee, Kim, S. K., Ahn, S., *Performances and thermal stability of LiCoO₂ cathodes encapsulated by a new gel polymer electrolyte*. Journal of Power Sources **2007**, 174, 480-483.
- [305] P. Ping, Wang, Q. S., Sun, J. H., et al., *Studies of the Effect of Triphenyl Phosphate on Positive Electrode Symmetric Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society **2012**, 159, A1467-A1473.
- [306] Z. Chen, Qin, Y., Liu, J., et al., *Lithium Difluoro(oxalato)borate as Additive to Improve the Thermal Stability of Lithiated Graphite*. Electrochemical and Solid-State Letters **2009**, 12, A69-A72.
- [307] Y. Chung, Ryu, S.-H., Ju, J.-H., et al., *A surfactant-based method for carbon coating of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode in Li ion batteries*. Bulletin of the Korean Chemical Society **2010**, 31, 2304-2308.
- [308] Z. Chen, Dahn, J. R., *Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO₂ cycled to 4.5 V*. Electrochimica Acta **2004**, 49, 1079-1090.
- [309] K. Yang, An, J. J., Chen, S., *Temperature characterization analysis of LiFePO₄/C power battery during charging and discharging*. J. Therm. Anal. Calorim. **2010**, 99, 515-521.

- [310] H. Liu, Bi, Z., Sun, X.-G., et al., *Mesoporous TiO₂-B Microspheres with Superior Rate Performance for Lithium Ion Batteries*. *Advanced Materials* **2011**, 23, 3450-3454.
- [311] M. J. Ganter, DiLeo, R. A., Schauerman, C. M., et al., *Differential scanning calorimetry analysis of an enhanced LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode with single wall carbon nanotube conductive additives*. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 7272-7277.
- [312] F. R. Kalhammer, Kopf, B., Swan, D., et al.; *Status and Prospects for Zero Emissions Vehicle Technology*; Report of the ARB Independent Expert Panel 2007; Sacramento, **2007**.
- [313] C. Kruger, Value Chain, Kraftwerk Batterie, Roland Berger, Aachen, **2011**.
- [314] A. Jossen, Anwendung von Lithium-Batterien, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), TU München, Ulm, **2011**.
- [315] I. Rade; PhD thesis, Requirement and Availability of Scarce Metals for Fuel-Cell and Battery Electric Vehicles, Chalmers University of Technology, Göteborg, **2001**.
- [316] D. U. Sauer, Elektrische Energiespeicher Kondensatoren Supraleitende Spulen, Seminar für Kraftfahrzeug- und Motorentechnik, ISEA, Berlin, **2009**.
- [317] A. Kumar, Reddy, A. L. M., Mukherjee, A., et al., *Direct Synthesis of Lithium-Intercalated Graphene for Electrochemical Energy Storage Application*. *ACS Nano* **2011**, 5, 4345-4349.
- [318] Y. Yang, McDowell, M. T., Jackson, A., et al., *New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy*. *Nano Letters* **2010**, 10, 1486-1491.
- [319] W. Tahil, The Trouble with Lithium, Meridian International Research, http://www.evworld.com/library/lithium_shortage.pdf (accessed Mai, 2011).
- [320] Chemetall, Lithium Applications and Availability, Rockwood Holdings Inc., **2009**.
- [321] C. Rosenkranz, Mobile Speicher elektrischer Antriebsenergie –Lebensdauer und Belastung von Batterien, Dritte Niedersächsische Energietage „Energie und Mobilität“, Saft, Johnson Controls, Hannover, **2009**.
- [322] G. Angerer, Mohring, A.; *Kupfer für Zukunftstechnologien*; Fraunhofer, Karlsruhe, **2010**.
- [323] X. Y. N. Lu, The Supply Of Lanthanum and Lithium To Ford, The Chinese Society of Rare Earths (CSRE), <http://www.cs-re.org.cn/en/modules.php?name=News&file=article&sid=14> (accessed 08.07.2013).
- [324] K. Mizushima, Jones, P. C., Wiseman, P. J., et al., *Li_xCoO₂ (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density*. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15, 783-789.
- [325] Y. Takahashi, Kijima, N., Tokiwa, K., et al., *Li_xCoO₂ Struktur*. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, 313.
- [326] G. G. Amatucci, Tarascon, J. M., Klein, L. C., *CoO₂, The End Member of the Li_xCoO₂ Solid Solution*. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, 1114-1123.
- [327] H. P. Zhang, Fu, L. J., Wu, Y. P., et al., *Changes of LiCoO₂ Cathode Material for Lithium-Ion Battery during Long Cycling*. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2007**, 10, A283-A285.
- [328] Y. Oh, Ahn, D., Nam, S., et al., *The effect of Al₂O₃-coating coverage on the electrochemical properties in LiCoO₂ thin films*. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, 14, 1235-1240.
- [329] H. Tukamoto, West, A. R., *Electronic Conductivity of LiCoO₂ and Its Enhancement by Magnesium Doping*. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 3164-3168.
- [330] D. Michaels, Batteries Like Those on Dreamliner Raised Concerns Dow Jones & Company, <http://online.wsj.com/article/SB10001424127887323968304578247830800960840.html#> (accessed 06.08.2013).
- [331] P. Kalyani, Kalaiselvi, N., *Various aspects of LiNiO₂ chemistry: A review*. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 689-703.
- [332] R. Kanno, Kubo, H., Kawamoto, Y., et al., *Phase relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides*. *J. Solid State Chem.* **1994**, 110, 216-25.
- [333] A. Kraytsberg, Ein-Eli, Y., *Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries*. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, 922-939.
- [334] T. Ohzuku, Kitagawa, M., Hirai, T., *Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell*. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, 137, 769-775.

- [335] M. M. Thackeray, *Manganese oxides for lithium batteries*. Progress in Solid State Chemistry **1997**, 25, 1-71.
- [336] Y. I. Jang, Huang, B., Chiang, Y. M., et al., *Stabilization of LiMnO₂ in the α -NaFeO₂ Structure Type by LiAlO₂ Addition*. Electrochemical and Solid-State Letters **1998**, 29, 13-16.
- [337] C.-H. Lu, Wang, H.-C., *Reverse-microemulsion preparation and characterization of ultrafine orthorhombic LiMnO₂ powders for lithium-ion secondary batteries*. Journal of the European Ceramic Society **2004**, 24, 717-723.
- [338] D. Wang, Liu, L.-M., Zhao, S.-J., et al., *β -MnO₂ as a cathode material for lithium ion batteries from first principles calculations*. Physical Chemistry Chemical Physics **2013**, 15, 9075-9083.
- [339] M. M. Thackeray, Rossouw, M. H., de Kock, A., et al., *The versatility of MnO₂ for lithium battery applications*. Journal of Power Sources **1993**, 43, 289-300.
- [340] M. M. Thackeray, Kang, S.-H., Johnson, C. S., et al., *Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry **2007**, 17, 3112-3125.
- [341] A. R. Armstrong, Bruce, P. G., *Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries*. Nature **1996**, 381, 499-500.
- [342] L. Li, Nan, C., Lu, J., et al., *α -MnO₂ nanotubes: high surface area and enhanced lithium battery properties*. Chemical Communications **2012**, 48, 6945-6947.
- [343] I. Belharouak, Sun, Y.-K., Lu, W., et al., *On the Safety of the Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ Lithium-Ion Battery System*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, A1083-A1087.
- [344] C. Poullierie, Perton, F., Biensan, P., et al., *Effect of magnesium substitution on the cycling behavior of lithium nickel cobalt oxide*. Journal of Power Sources **2001**, 96, 293-302.
- [345] I. Belharouak, Lu, W., Vissers, D., et al., *Safety characteristics of Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ and Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂*. Electrochemistry Communications **2006**, 8, 329-335.
- [346] E. Zhecheva, Stoyanova, R., *Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO₂ by Co-substitution*. Solid State Ionics **1993**, 66, 143-149.
- [347] L. Wu, Nam, K.-W., Wang, X., et al., *Structural Origin of Overcharge-Induced Thermal Instability of Ni-Containing Layered-Cathodes for High-Energy-Density Lithium Batteries*. Chemistry of Materials **2011**, 23, 3953-3960.
- [348] D. P. Abraham, Kawauchi, S., Dees, D. W., *Modeling the impedance versus voltage characteristics of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂*. Electrochimica Acta **2008**, 53, 2121-2129.
- [349] Gaia, Gaia, *Handhabungshinweise für die Lithium Ionen Batterie mit Zellen des Typs HP 602030 NCA-45Ah / 162Wh*, **2009**.
- [350] P. Reale, Privitera, D., Panero, S., et al., *An investigation on the effect of Li⁺/Ni²⁺ cation mixing on electrochemical performances and analysis of the electron conductivity properties of LiCo_{0.33}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O₂*. Solid State Ionics **2007**, 178, 1390-1397.
- [351] W.-S. Yoon, Chung, K. Y., McBreen, J., et al., *A comparative study on structural changes of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ during first charge using in situ XRD*. Electrochemistry Communications **2006**, 8, 1257-1262.
- [352] Z. Yang, Song, Z., Chu, G., et al., *Surface modification of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ with CoAl-MMO for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Science **2012**, 47, 4205-4209.
- [353] S. H. Kang, Kempgens, P., Greenbaum, S., et al., *Interpreting the structural and electrochemical complexity of 0.5Li₂MnO₃ 0.5LiMO₂ electrodes for lithium batteries (M = Mn_{0.5}, Ni_{0.5}, Co_{2.0} < x < 0.5)*. Journal of Materials Chemistry **2007**, 17, 2069-2077.
- [354] S. J. Shi, Tu, J. P., Tang, Y. Y., et al., *Morphology and electrochemical performance of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode materials treated in molten salts*. Journal of Power Sources **2013**, 241, 186-195.
- [355] J. Zheng, Wu, X., Yang, Y., *Improved electrochemical performance of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material by fluorine incorporation*. Electrochimica Acta **2013**, 105, 200-208.
- [356] X. Yang, Wang, X., Hu, L., et al., *Layered Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O₂-Li₂MnO₃ core-shell structured cathode material with excellent stability*. Journal of Power Sources **2013**, 242, 589-596.

- [357] F. Amalraj, Talianker, M., Markovsky, B., et al., *Study of the Lithium-Rich Integrated Compound $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (x around 0.5; $M = \text{Mn, Ni, Co}$; 2:2:1) and Its Electrochemical Activity as Positive Electrode in Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society **2013**, 160, A324-A337.
- [358] R. J. Gummow, de Kock, A., Thackeray, M. M., *Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells*. Solid State Ionics **1994**, 69, 59-67.
- [359] O. K. Park, Cho, Y., Lee, S., et al., *Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?* Energy & Environmental Science **2011**, 4, 1621-1633.
- [360] A. Blyr, Sigala, C., Amatucci, G., et al., *Self Discharge of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Li Ion Cells in Their Discharged State: Understanding by Means of Three Electrode Measurements*. Journal of The Electrochemical Society **1998**, 145, 194-209.
- [361] J. Choa, Thackeray, M. M., *Structural Changes of LiMn_2O_4 Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 3577-3581.
- [362] D. Guyomard, Tarascon, J. M., *High voltage stable liquid electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{carbon rocking-chair}$ lithium batteries*. Journal of Power Sources **1995**, 54, 92-98.
- [363] F. Simmen, Foelske-Schmitz, A., Verma, P., et al., *Surface layer formation on $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ thin film electrodes during electrochemical cycling*. Electrochimica Acta **2011**, 56, 8539-8544.
- [364] Y. Yang, Xie, C., Ruffo, R., et al., *Single Nanorod Devices for Battery Diagnostics: A Case Study on LiMn_2O_4* . Nano Letters **2009**, 9, 4109-4114.
- [365] K. S. Lee, Bang, H. J., Myung, S. T., et al., *Synthesis and electrochemical properties of spherical spinel $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($M = \text{Mg and Al}$) as a cathode material for lithium-ion batteries by co-precipitation method*. Journal of Power Sources **2007**, 174, 726-729.
- [366] Y. Shin, Manthiram, A., *Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides*. Journal of The Electrochemical Society **2004**, 151, A204-A208.
- [367] W. Choi, Manthiram, A., *Superior Capacity Retention Spinel Oxyfluoride Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters **2006**, 9, A245-A248.
- [368] Nissan, Nissan, Zero Emission, Leaf Owners Manual, USA, **2012**.
- [369] T. Ohzuku, Takeda, S., Iwanaga, M., *Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me : 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **1999**, 81-82, 90-94.
- [370] J. Hassoun, Reale, P., Scrosati, B., *Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry **2007**, 17, 3668-3677.
- [371] X. Ma, Kang, B., Ceder, G., *High Rate Micron-Sized Ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$* . Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A925-A931.
- [372] A. Bhaskar, Gruner, W., Mikhailova, D., et al., *Thermal stability of $\text{Li}_{1-\Delta}\text{M}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) cathodes in different states of delithiation Δ* . RSC Advances **2013**, 3, 5909-5916.
- [373] A. K. Padhi, Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **1997**, 144, 1188-1194.
- [374] S.-Y. Chung, Bloking, J. T., Chiang, Y.-M., *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. Nature Materials **2002**, 1, 123-128.
- [375] A. K. Padhi, Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., et al., *Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates*. Journal of The Electrochemical Society **1997**, 144, 1609-1613.
- [376] A. Yamada, Koizumi, H., Nishimura, S.-I., et al., *Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO_4* . Nature Materials **2006**, 5, 357-360.
- [377] M. S. Whittingham, Song, Y., Lutta, S., et al., *Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry **2005**, 15, 3362-3379.
- [378] M. Koltypin, Aurbach, D., Nazar, L., et al., *More on the performance of LiFePO_4 electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature*. Journal of Power Sources **2007**, 174, 1241-1250.

- [379] M. S. Islam, Driscoll, D. J., Fisher, C. A. J., et al., *Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material*. Chemistry of Materials **2005**, 17, 5085-5092.
- [380] P. P. Prosini, Zane, D., Pasquali, M., *Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode*. Electrochimica Acta **2001**, 46, 3517-3523.
- [381] H. Huang, Yin, S.-C., Nazar, L. F., *Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates*. Electrochemical and Solid-State Letters **2001**, 4, A170-A172.
- [382] B. Kang, Ceder, G., *Battery materials for ultrafast charging and discharging*. Nature **2009**, 458, 190-193.
- [383] C. M. Julien, Zaghib, K., Mauger, A., et al., *Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄ as positive electrode of Li-ion batteries for HEV application*. Advances in Chemical Engineering and Science **2012**, 2, 321-329.
- [384] A. S. Andersson, Thomas, J. O., Kalska, B., et al., *Thermal Stability of LiFePO₄-Based Cathodes*. Electrochemical and Solid-State Letters **2000**, 3, 66-68.
- [385] K. Zaghib, Mauger, A., Gendron, F., et al., *Insertion properties of LiFePO₄ electrode materials for Li-ion batteries*. Ionics **2008**, 14, 371-376.
- [386] I. A123 Systems, A123, Nanophosphate Basics: An Overview of the Structure, Properties and Benefits of A123 Systems' Proprietary Lithium Ion Battery Technology, USA, **2008**.
- [387] J. Sangster, *C-Li (Carbon-Lithium) System*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion **2007**, 28, 561-570.
- [388] B. J. Landi, Ganter, M. J., Cress, C. D., et al., *Carbon nanotubes for lithium ion batteries*. Energy & Environmental Science **2009**, 2, 638-654.
- [389] K. Toyoura, Koyama, Y., Kuwabara, A., et al., *Effects of Off-Stoichiometry of LiC₆ on the Lithium Diffusion Mechanism and Diffusivity by First Principles Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C **2010**, 114, 2375-2379.
- [390] T. Ohzuku, Iwakoshi, Y., Sawai, K., *Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell*. Journal of The Electrochemical Society **1993**, 140, 2490-2498.
- [391] P. Verma, Maire, P., Novák, P., *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta **2010**, 55, 6332-6341.
- [392] H. Dai, *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. Surface Science **2002**, 500, 218-241.
- [393] D. Aurbach, Markovsky, B., Rodkin, A., et al., *An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling*. Electrochimica Acta **2002**, 47, 1899-1911.
- [394] K. Edström, Herstedt, M., Abraham, D. P., *A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources **2006**, 153, 380-384.
- [395] S. Zhang, Ding, M. S., Xu, K., et al., *Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes*. Electrochemical and Solid-State Letters **2001**, 4, A206-A208.
- [396] M. Lu, Cheng, H., Yang, Y., *A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells*. Electrochimica Acta **2008**, 53, 3539-3546.
- [397] A. J. Smith, Burns, J. C., Trussler, S., et al., *Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A196-A202.
- [398] G. Cherkashinin, Nikolowski, K., Ehrenberg, H., et al., *The stability of the SEI layer, surface composition and the oxidation state of transition metals at the electrolyte-cathode interface impacted by the electrochemical cycling: X-ray photoelectron spectroscopy investigation*. Physical Chemistry Chemical Physics **2012**, 14, 12321-12331.
- [399] S. H. Kang, Abraham, D. P., Xiao, A., et al., *Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes*. Journal of Power Sources **2008**, 175, 526-532.

- [400] L. Zhu, Hommet, F., Salace, G., et al., *STM observation of the electro-adsorption of lithium ions onto graphite and of the ensuing solid electrolyte interphase formation*. Surface Science **2002**, 512, 84-96.
- [401] P. Lu, Harris, S. J., *Lithium transport within the solid electrolyte interphase*. Electrochemistry Communications **2011**, 13, 1035-1037.
- [402] D. Allia, Kötz, R., Novák, P., et al., *Electrochemical SPM investigation of the solid electrolyte interphase film formed on HOPG electrodes*. Electrochemistry Communications **2000**, 2, 436-440.
- [403] J. T. Lee, Nitta, N., Benson, J., et al., *Comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full Li-ion battery cells using X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and electron microscopy*. Carbon **2013**, 52, 388-397.
- [404] S. Bhattacharya, Alpas, A. T., *Micromechanisms of solid electrolyte interphase formation on electrochemically cycled graphite electrodes in lithium-ion cells*. Carbon **2012**, 50, 5359-5371.
- [405] E. Peled, Golodnitsky, D., Ardel, G., *Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **1997**, 144, L208-L210.
- [406] S. Chattopadhyay, Lipson, A. L., Karmel, H. J., et al., *In Situ X-ray Study of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation on Graphene as a Model Li-ion Battery Anode*. Chemistry of Materials **2012**, 24, 3038-3043.
- [407] J. Jones, Anouti, M., Caillon-Caravanier, M., et al., *Solubilization of SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents*. Fluid Phase Equilibria **2011**, 305, 121-126.
- [408] T. Zheng, Gozdz, A. S., Amatucci, G. G., *Reactivity of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes at Elevated Temperatures*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 4014-4018.
- [409] M. B. Pinson, Bazant, M. Z., *Theory of SEI formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction*. Journal of The Electrochemical Society **2013**, 160, A243-A250.
- [410] A. C. Chu, Josefowicz, J. Y., Farrington, G. C., *Electrochemistry of Highly Ordered Pyrolytic Graphite Surface Film Formation Observed by Atomic Force Microscopy*. Journal of The Electrochemical Society **1997**, 144, 4161-4169.
- [411] M. Broussely, Herreyre, S., Biensan, P., et al., *Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions*. Journal of Power Sources **2001**, 97-98, 13-21.
- [412] P. B. Balbuena, Wang, Y. Y. (2004) *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase*, London, Imperial College Press,
- [413] S. Shi, Lu, P., Liu, Z., et al., *Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase*. Journal of the American Chemical Society **2012**, 134, 15476-15487.
- [414] E. Peled, Golodnitsky, D., Ulus, A., et al., *Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology*. Electrochimica Acta **2004**, 50, 391-395.
- [415] J. P. Olivier, Winter, M., *Determination of the absolute and relative extents of basal plane surface area and "non-basal plane surface" area of graphites and their impact on anode performance in lithium ion batteries*. Journal of Power Sources **2001**, 97-98, 151-155.
- [416] D. Aurbach, Zinigrad, E., Cohen, Y., et al., *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions*. Solid State Ionics **2002**, 148, 405-416.
- [417] L. Kokam Engineering Co., Kokam, Superior Lithium Polymer Battery, SLPB 393459H(700mAh), **2003**.
- [418] J. H. Yoon, Byun, T. S., Strizak, J. P., et al., *Characterization of tensile strength and fracture toughness of nuclear graphite NBG-18 using subsized specimens*. Journal of Nuclear Materials **2011**, 412, 315-320.
- [419] Y. Ito, Kawakubo, M., Ueno, M., et al., *Carbon anodes for solid polymer electrolyte lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2012**, 214, 84-90.
- [420] F. Nobili, Dsoke, S., Mancini, M., et al., *Electrochemical investigation of polarization phenomena and intercalation kinetics of oxidized graphite electrodes coated with evaporated metal layers*. Journal of Power Sources **2008**, 180, 845-851.

- [421] R. A. DiLeo, Castiglia, A., Ganter, M. J., et al., *Enhanced Capacity and Rate Capability of Carbon Nanotube Based Anodes with Titanium Contacts for Lithium Ion Batteries*. ACS Nano **2010**, 4, 6121-6131.
- [422] E. Frackowiak, Béguin, F., *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*. Carbon **2002**, 40, 1775-1787.
- [423] W.-D. Zhang, Xu, B., Jiang, L.-C., *Functional hybrid materials based on carbon nanotubes and metal oxides*. Journal of Materials Chemistry **2010**, 20, 6383-6391.
- [424] L. Lu, Han, X., Li, J., et al., *A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles*. Journal of Power Sources **2013**, 226, 272-288.
- [425] J. Giles, *Growing nanotech trade hit by questions over quality*. Nature **2004**, 432, 791-791.
- [426] G.-N. Zhu, Wang, Y.-G., Xia, Y.-Y., *Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries*. Energy & Environmental Science **2012**, 5, 6652-6667.
- [427] C. W. Mason, Yeo, I., Saravanan, K., et al., *Interconnected nanofibrous titanium dioxide bronze: an emerging lithium ion anode material for high rate performance*. RSC Advances **2013**, 3, 2935-2941.
- [428] T. Ohzuku, Ueda, A., Yamamoto, N., *Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$ for Rechargeable Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society **1995**, 142, 1431-1435.
- [429] S. Scharner, Weppner, W., Schmid-Beurmann, P., *Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 857-861.
- [430] K. Zaghib, Dontigny, M., Guerfi, A., et al., *Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 3949-3954.
- [431] G.-N. Zhu, Wang, C.-X., Xia, Y.-Y., *A Comprehensive Study of Effects of Carbon Coating on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A102-A109.
- [432] K.-S. Park, Benayad, A., Kang, D.-J., et al., *Nitridation-Driven Conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Lithium Ion Batteries*. Journal of the American Chemical Society **2008**, 130, 14930-14931.
- [433] B. Zhang, Du, H., Li, B., et al., *Structure and Electrochemical Properties of Zn-Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Materials in Li-Ion Battery*. Electrochemical and Solid-State Letters **2010**, 13, A36-A38.
- [434] C. H. Chen, Vaughey, J. T., Jansen, A. N., et al., *Studies of Mg-Substituted $\text{Li}_4-x\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A102-A104.
- [435] B. Scrosati, Abraham, K. M., Schalkwijk, W., et al. (2013) *Lithium Batteries*, Wiley, New Jersey, Wiley,
- [436] M. Chami, Meaillay, S., Reynier, Y., et al.; *Safe Li-Ion Technology for Micro and Mild Hybrid application based on CEA Bipolar $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ technology*; EVS24 International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium; Stavanger, Norway, **2009**.
- [437] Z. Chen, Belharouak, I., Sun, Y. K., et al., *Titanium-Based Anode Materials for Safe Lithium-Ion Batteries*. Advanced Functional Materials **2013**, 23, 959-969.
- [438] A. R. Armstrong, Armstrong, G., Canales, J., et al., *Lithium-Ion Intercalation into TiO_2 -B Nanowires*. Advanced Materials **2005**, 17, 862-865.
- [439] A. G. Dylla, Henkelman, G., Stevenson, K. J., *Lithium Insertion in Nanostructured $\text{TiO}_2(\text{B})$ Architectures*. Accounts of Chemical Research **2013**, 46, 1104-1112.
- [440] J.-Y. Shin, Joo, J. H., Samuelis, D., et al., *Oxygen-Deficient $\text{TiO}_{2-\delta}$ Nanoparticles via Hydrogen Reduction for High Rate Capability Lithium Batteries*. Chemistry of Materials **2011**, 24, 543-551.
- [441] L. Y. Beaulieu, Eberman, K. W., Turner, R. L., et al., *Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys*. Electrochemical and Solid-State Letters **2001**, 4, A137-A140.
- [442] Y. Jung, Kim, S., *New approaches to improve cycle life characteristics of lithium-sulfur cells*. Electrochemistry Communications **2007**, 9, 249-254.
- [443] X. Ji, Lee, K. T., Nazar, L. F., *A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries*. Nature Materials **2009**, 8, 500-506.

- [444] J. Hassoun, Scrosati, B., *Moving to a Solid-State Configuration: A Valid Approach to Making Lithium-Sulfur Batteries Viable for Practical Applications*. *Advanced Materials* **2010**, 22, 5198-5201.
- [445] J.-W. Choi, Kim, J.-K., Cheruvally, G., et al., *Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes*. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 2075-2082.
- [446] S.-E. Cheon, Ko, K.-S., Cho, J.-H., et al., *Rechargeable Lithium Sulfur Battery*. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, A800-A805.
- [447] J. H. Shin, Cairns, E. J., *Characterization of N-Methyl-N-Butylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-Tetra(ethylene glycol) Dimethyl Ether Mixtures as a Li Metal Cell Electrolyte*. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, 155, A368-A373.
- [448] J. Hassoun, Sun, Y.-K., Scrosati, B., *Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery*. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 343-348.
- [449] A. Hayashi, Ohtsubo, R., Ohtomo, T., et al., *All-solid-state rechargeable lithium batteries with Li_2S as a positive electrode material*. *Journal of Power Sources* **2008**, 183, 422-426.
- [450] Y. M. Lee, Choi, N.-S., Park, J. H., et al., *Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes*. *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 964-972.
- [451] B. Ding, Shen, L., Xu, G., et al., *Encapsulating sulfur into mesoporous TiO_2 host as a high performance cathode for lithium-sulfur battery*. *Electrochimica Acta* **2013**, 107, 78-84.
- [452] D.-W. Wang, Zhou, G., Li, F., et al., *A microporous-mesoporous carbon with graphitic structure for a high-rate stable sulfur cathode in carbonate solvent-based Li-S batteries*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 8703-8710.
- [453] S. Visco, Patent, Method for forming encapsulated Lithium Electrodes Having Glass Protective Layers, US006214061B1, **2004**.
- [454] Y. V. Mikhaylik, Kovalev, I., Schock, R. N., et al., *High Rechargeable Li-S Cells for EV Application. Status, Remaining Problems and Solutions*. *ECS Transactions* **2010**, 25, 23-34.
- [455] H. Yamin, Gorenstein, A., Penciner, J., et al., *Lithium Sulfur Battery*. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, 135, 1045-1048.
- [456] Y. Geronov, Akridge, J. R.; *Safety, Rate Capability and Cycling Performance of Moltech Prismatic Rechargeable Cells*; Moltech Corporation, Tucson, **2001**.
- [457] D. Doughty, Coleman, D., Berry, M.; *Abuse Tolerance Studies on Lithium-Sulfur Rechargeable Batteries*; SION Power Corp., Tucson, **2008**.
- [458] Y. V. Mikhaylik, Akridge, J. R., *Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System*. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, A1969-A1976.
- [459] S. Visco, Nimon, E., Katz, B., et al., *Lithium/Air Semi-Fuel Cells: High Energy Density Batteries based on Lithium metal electrodes*, Company, P. B., Almaden Institute, Berkeley, **2009**.
- [460] K. M. Abraham, *A Brief History of Non-aqueous Metal-Air Batteries*. *ECS Transactions* **2008**, 3 67-71.
- [461] T. Ogasawara, Débart, A., Holzapfel, M., et al., *Rechargeable Li_2O_2 Electrode for Lithium Batteries*. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 1390-1393.
- [462] A. Débart, Paterson, A. J., Bao, J., et al., *$\alpha\text{-MnO}_2$ Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 4521-4524.
- [463] H.-G. Jung, Hassoun, J., Park, J.-B., et al., *An improved high-performance lithium-air battery*. *Nature Chemistry* **2012**, 4, 579-585.
- [464] D. Wang, Xiao, J., Xu, W., et al., *High Capacity Pouch-Type Li-Air Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157, A760-A764.
- [465] I. Kowalczyk, Read, J., Salomon, M., *Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities*. *Pure and Applied Chemistry* **2007**, 79, 851-860.
- [466] S. Hasegawa, Imanishi, N., Zhang, T., et al., *Study on lithium/air secondary batteries-Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass-ceramics with water*. *Journal of Power Sources* **2009**, 189, 371-377.
- [467] A. Doble, Morein, C., Roark, R., *Lithium-Air Cells with High Capacity Cathodes*. *ECS Transactions* **2008**, 3, 83-88.

- [468] G. Hübner, Speidel, A., Winter, M., et al., Patent, Lithium-Luftbatterie mit sauerstoffübertragendem Elektrolyt, DE102010051964A1, **2011**.
- [469] H. Beyer, Meini, S., Tsiouvaras, N., et al., *Thermal and electrochemical decomposition of lithium peroxide in non-catalyzed carbon cathodes for Li-air batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics **2013**, 15, 11025-11037.
- [470] D. Chalasani, Lucht, B. L., *Reactivity of Electrolytes for Lithium-Oxygen Batteries with Li₂O₂*. ECS Electrochemistry Letters **2012**, 1, A38-A42.
- [471] T. Kuboki, Okuyama, T., Ohsaki, T., et al., *Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte*. Journal of Power Sources **2005**, 146, 766-769.
- [472] B. Kumar, Kumar, J., Leese, R., et al., *A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium--Air Battery*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A50-A54.
- [473] M. Park, Sun, H., Lee, H., et al., *Lithium-Air Batteries: Survey on the Current Status and Perspectives Towards Automotive Applications from a Battery Industry Standpoint*. Advanced Energy Materials **2012**, 2, 780-800.
- [474] J. S. Hummelshøj, Blomqvist, J., Datta, S., et al., *Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery*. The Journal of Chemical Physics **2010**, 132, 071101.
- [475] X.-h. Yang, He, P., Xia, Y.-y., *Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery*. Electrochemistry Communications **2009**, 11, 1127-1130.
- [476] Y. F. Zhukovskii, Kotomin, E. A., Balaya, P., et al., *Enhanced interfacial lithium storage in nanocomposites of transition metals with LiF and Li₂O: Comparison of DFT calculations and experimental studies*. Solid State Sciences **2008**, 10, 491-495.
- [477] A. Debart, Dupont, L., Poizot, P., et al., *A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A1266-A1274.
- [478] H. Li, Balaya, P., Maier, J., *Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides*. Journal of The Electrochemical Society **2004**, 151, A1878-A1885.
- [479] J. Cabana, Monconduit, L., Larcher, D., et al., *Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions*. Advanced Materials **2010**, 22, E170-E192.
- [480] L. Dupont, Grugeon, S., Laruelle, S., et al., *Structure, texture and reactivity versus lithium of chromium-based oxides films as revealed by TEM investigations*. Journal of Power Sources **2007**, 164, 839-848.
- [481] F. Badway, Cosandey, F., Pereira, N., et al., *Carbon Metal Fluoride Nanocomposites*. Journal of The Electrochemical Society **2003**, 150, A1318-A1327.
- [482] J. Li, Dahn, H. M., Krause, L. J., et al., *Impact of Binder Choice on the Performance of α -Fe₂O₃ as a Negative Electrode*. Journal of The Electrochemical Society **2008**, 155, A812-A816.
- [483] Y.-M. Kang, Song, M.-S., Kim, J.-H., et al., *A study on the charge-discharge mechanism of Co₃O₄ as an anode for the Li ion secondary battery*. Electrochimica Acta **2005**, 50, 3667-3673.
- [484] J.-i. Yamaki, Tobishima, S.-i. (2011) *Rechargeable lithium anodes*. Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 377-404.
- [485] S. Liu, Imanishi, N., Zhang, T., et al., *Lithium Dendrite Formation in Li/Poly(ethylene oxide)--Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and N-Methyl-N-propylpiperidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/Li Cells*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A1092-A1098.
- [486] H. Ota, Shima, K., Ue, M., et al., *Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode*. Electrochimica Acta **2004**, 49, 565-572.
- [487] F. R. Kalhammer, *Polymer electrolytes and the electric vehicle*. Solid State Ionics **2000**, 135, 315-323.
- [488] C. Julien, Nazri, G. A. (1994) *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, Tuller, H., London, Kluwer,
- [489] K. Sato, Yamazaki, I., Okada, S., et al., *Mixed solvent electrolytes containing fluorinated carboxylic acid esters to improve the thermal stability of lithium metal anode cells*. Solid State Ionics **2002**, 148, 463-466.

- [490] J.-I. Yamaki, Yamazaki, I., Egashira, M., et al., *Thermal studies of fluorinated ester as a novel candidate for electrolyte solvent of lithium metal anode rechargeable cells*. Journal of Power Sources **2001**, 102, 288-293.
- [491] M. Dolle, Sannier, L., Beaudoin, B., et al., *Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells*. Electrochemical and Solid-State Letters **2002**, 5, A286-A289.
- [492] E. Mengeritsky, Dan, P., Weissman, I., et al., *Safety and Performance of Tadiran TLR-7103 Rechargeable Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **1996**, 143, 2110-2116.
- [493] D. Larcher, Beattie, S., Morcrette, M., et al., *Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry **2007**, 17, 3759-3772.
- [494] A. N. Dey, *Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **1971**, 118, 1547-1549.
- [495] M. R. Wagner, Raimann, P. R., Trifonova, A., et al., *Electrolyte Decomposition Reactions on Tin- and Graphite-Based Anodes are Different*. Electrochemical and Solid-State Letters **2004**, 7, A201-A205.
- [496] G. V. Zhuang, Mun, B. S., Ross, P. N., *The study of surface Li-Sb alloy formation and electronic structure using photoelectron spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics **2009**, 131, -.
- [497] J. O. Besenhard, Fritz, H. P., *Reversibles elektrochemisches legieren von Metallen der V. Hauptgruppe in organischen Li⁺-Lösungen*. Electrochimica Acta **1975**, 20, 513-517.
- [498] C. K. Chan, Ruffo, R., Hong, S. S., et al., *Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes*. Journal of Power Sources **2009**, 189, 1132-1140.
- [499] M. T. McDowell, Lee, S. W., Harris, J. T., et al., *In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres*. Nano Letters **2013**, 13, 758-764.
- [500] E. Quiroga-Gonzalez, Ossei-Wusu, E., Carstensen, J., et al., *How to Make Optimized Arrays of Si Wires Suitable as Superior Anode for Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, E119-E123.
- [501] Y.-S. Park, Lee, S.-M., *Thermal stability of lithiated silicon anodes with electrolyte*. Bulletin of the Korean Chemical Society **2011**, 32, 145-148.
- [502] L. Zhao, Han, S.-H., Okada, S., et al., *Thermal stability of silicon negative electrode for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources **2012**, 203, 78-83.
- [503] Y. Wang, Dahn, J. R., *Comparison of the Reactions Between Li_xSi or Li_{0.81}C₆ and Nonaqueous Solvent or Electrolytes at Elevated Temperature*. Journal of The Electrochemical Society **2006**, 153, A2188-A2191.
- [504] T. Zhang, Fu, L. J., Gao, J., et al., *Nanosized tin anode prepared by laser-induced vapor deposition for lithium ion battery*. Journal of Power Sources **2007**, 174, 770-773.
- [505] L. Bazin, Mitra, S., Taberna, P. L., et al., *High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries*. Journal of Power Sources **2009**, 188, 578-582.
- [506] H. Mukaibo, Momma, T., Shacham-Diamand, Y., et al., *In Situ Stress Transition Observations of Electrodeposited Sn-Based Anode Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters **2007**, 10, A70-A73.
- [507] I.-s. Kim, Blomgren, G. E., Kumta, P. N., *Sn/C Composite Anodes for Li-Ion Batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters **2004**, 7, A44-A48.
- [508] G. Fang, Liu, W., Kaneko, S., et al., *Preparation, microstructure, and electrochemical properties of Sn-Co-C anode materials using composited carbon sources*. Journal of Solid State Electrochemistry **2013**, 17, 2521-2529.
- [509] J. Hassoun, Panero, S., Scrosati, B., *Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries*. Journal of Power Sources **2006**, 160, 1336-1341.
- [510] O. Mao, Dahn, J. R., *Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: III. Sn₂Fe:SnFe₃C Active/Inactive Composites*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 423-427.
- [511] Y. Zhang, Fan, C., Xu, C., et al., *Tin Whisker Growth - Substrate Effect Understanding CTE Mismatch and IMC Formation*; Orange, CT, **2003**.

- [512] finanzen.net, Zinnpreis, <http://www.finanzen.net/rohstoffe/zinnpreis> (accessed 05.08.2013).
- [513] F. Sauvage, Laffont, L., Tarascon, J. M., et al., *Factors affecting the electrochemical reactivity vs. lithium of carbon-free LiFePO₄ thin films*. Journal of Power Sources **2008**, 175, 495-501.
- [514] R. Ruffo, Wessells, C., Huggins, R. A., et al., *Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes*. Electrochemistry Communications **2009**, 11, 247-249.
- [515] W. Li, Dahn, J. R., *Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **1995**, 142, 1742-1746.
- [516] J. B. Goodenough, Kim, Y., *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials **2009**, 22, 587-603.
- [517] A. Lewandowski, Swiderska-Mocek, A., *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries--An overview of electrochemical studies*. Journal of Power Sources **2009**, 194, 601-609.
- [518] W. Xu, Shusterman, A. J., Videa, M., et al., *Structures of Orthoborate Anions and Physical Properties of Their Lithium Salt Nonaqueous Solutions*. Journal of The Electrochemical Society **2003**, 150, E74-E80.
- [519] L. Li, Zhou, S., Han, H., et al., *Transport and Electrochemical Properties and Spectral Features of Non-Aqueous Electrolytes Containing LiFSI in Linear Carbonate Solvents*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A74-A82.
- [520] S. Shui Zhang, *An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery*. Electrochemistry Communications **2006**, 8, 1423-1428.
- [521] M. Xu, Xiao, A., Li, W., et al., *Investigation of Lithium Tetrafluorooxalatophosphate as a Lithium-Ion Battery Electrolyte*. Electrochemical and Solid-State Letters **2009**, 12, A155-A158.
- [522] B. Garcia, Armand, M., *Aluminium corrosion in room temperature molten salt*. Journal of Power Sources **2004**, 132, 206-208.
- [523] M. Morita, Shibata, T., Yoshimoto, N., et al., *Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta **2002**, 47, 2787-2793.
- [524] A. Abouimrane, Ding, J., Davidson, I. J., *Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations*. Journal of Power Sources **2009**, 189, 693-696.
- [525] M. Sano, Hattori, T., Hibino, T., et al., *Improved LiMn₂O₄/Graphite Li-Ion Cells at 55°C*. Electrochemical and Solid-State Letters **2007**, 10, A270-A273.
- [526] Y. Li, Fedkiw, P. S., *Nanocomposite Gel Electrolytes Based on Fumed Silica for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, A1140-A1145.
- [527] J. S. Gnanaraj, Levi, M. D., Gofer, Y., et al., *LiPF₃(CF₂CF₃)₃: A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2003**, 150, A445-A454.
- [528] M. Morita, Shibata, T., Yoshimoto, N., et al., *Anodic behavior of aluminum current collector in LiTFSI solutions with different solvent compositions*. Journal of Power Sources **2003**, 119-121, 784-788.
- [529] O. Borodin, Behl, W., Jow, T. R., *Oxidative Stability and Initial Decomposition Reactions of Carbonate, Sulfone, and Alkyl Phosphate-Based Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry C **2013**, 117, 8661-8682.
- [530] P. Johansson, *Ab Initio Structures and Vibrational Spectra of Li[C(CF₃SO₂)₃] and Li[CH(CF₃SO₂)₂]*. The Journal of Physical Chemistry A **2001**, 105, 9258-9264.
- [531] Z. Chen, Liu, J., Amine, K., *Lithium Difluoro(oxalato)borate as Salt for Lithium-Ion Batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters **2007**, 10, A45-A47.
- [532] G. G. Eshetu, Grugeon, S., Gachot, G., et al., *LiFSI vs. LiPF₆ electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives*. Electrochimica Acta **2013**, 102, 133-141.
- [533] R. Marom, Haik, O., Aurbach, D., et al., *Revisiting LiClO₄ as an Electrolyte for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A972-A983.

- [534] A. Xiao, Yang, L., Lucht, B. L., *Thermal Reactions of LiPF₆ with Added LiBOB: Electrolyte Stabilization and Generation of*. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2007**, 10, A241-A244.
- [535] T. Schedlbauer, Krüger, S., Schmitz, R., et al., *Lithium difluoro(oxalato)borate: A promising salt for lithium metal based secondary batteries?* *Electrochimica Acta* **2013**, 92, 102-107.
- [536] M. Armand, Johansson, P., *Novel weakly coordinating heterocyclic anions for use in lithium batteries*. *Journal of Power Sources* **2008**, 178, 821-825.
- [537] J. Scheers, Oacute, Nsson, E., et al., *Novel Lithium Imides; Effects of -F, -CF₃, and -CN Substituents on Lithium Battery Salt Stability and Dissociation*. *Electrochemistry* **2012**, 80, 18-25.
- [538] S. E. Sloop, Kerr, J. B., Kinoshita, K., *The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge*. *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 330-337.
- [539] B. Schöffner, Schöffner, F., Verevkin, S. P., et al., *Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis*. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 4554-4581.
- [540] M. Moshkovich, Gofer, Y., Aurbach, D., *Investigation of the Electrochemical Windows of Aprotic Alkali Metal (Li, Na, K) Salt Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, E155-E167.
- [541] X.-Y. Li, Xue, Z.-M., Zhao, J.-F., et al., *A new lithium salt with tetrafluoro-1,2-benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes*. *Journal of Power Sources* **2013**, 235, 274-279.
- [542] N. Ohmi, Nakajima, T., Ohzawa, Y., et al., *Effect of organo-fluorine compounds on the thermal stability and electrochemical properties of electrolyte solutions for lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources* **2013**, 221, 6-13.
- [543] S. S. Zhang, Xu, K., Jow, T. R., *Formation of Solid Electrolyte Interface in Lithium Nickel Mixed Oxide Electrodes during the First Cycling*. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, 5, A92-A94.
- [544] H. Nakagawa, Fujino, Y., Kozono, S., et al., *Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells*. *Journal of Power Sources* **2007**, 174, 1021-1026.
- [545] W. Xu, Xiao, J., Zhang, J., et al., *Optimization of Nonaqueous Electrolytes for Primary Lithium/Air Batteries Operated in Ambient Environment*. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156, A773-A779.
- [546] P. Wasserscheid, Welton, T. (2007) *Ionic Liquids in Synthesis*, Kirchner, B., 2, Weinheim, Wiley-VCH,
- [547] M. Armand, Endres, F., MacFarlane, D. R., et al., *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. *Nature Materials* **2009**, 8, 621-629.
- [548] M. Malvaldi, Chiappe, C., *From molten salts to ionic liquids: effect of ion asymmetry and charge distribution*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 035108-035116.
- [549] Q. Zhou, Henderson, W. A., Appetecchi, G. B., et al., *Phase Behavior and Thermal Properties of Ternary Ionic Liquid-Lithium Salt (IL-IL-LiX) Electrolytes*. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 6201-6204.
- [550] P. Bonhôte, Dias, A.-P., Papageorgiou, N., et al., *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts†*. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 1168-1178.
- [551] A. B. McEwen, Ngo, H. L., LeCompte, K., et al., *Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications*. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, 1687-1695.
- [552] H.-B. Han, Liu, K., Feng, S.-W., et al., *Ionic liquid electrolytes based on multi-methoxyethyl substituted ammoniums and perfluorinated sulfonimides: Preparation, characterization, and properties*. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 7134-7144.
- [553] T. Nishida, Tashiro, Y., Yamamoto, M., *Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte*. *Journal of Fluorine Chemistry* **2003**, 120, 135-141.
- [554] P. Hapiot, Lagrost, C., *Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids*. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 2238-2264.

- [555] C. Peng, Yang, L., Zhang, Z., et al., *Investigation of the anodic behavior of Al current collector in room temperature ionic liquid electrolytes*. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 4764-4772.
- [556] T. Kawamura, Okada, S., Yamaki, J.-i., *Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells*. *Journal of Power Sources* **2006**, 156, 547-554.
- [557] P. C. Howlett, Izgorodina, E. I., Forsyth, M., et al., *Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2006**, 220, 1483-1498.
- [558] H. Sakaebe, Matsumoto, H., Tatsumi, K., *Discharge-charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation - Effect of the structure*. *Journal of Power Sources* **2005**, 146, 693-697.
- [559] M. Holzapfel, Jost, C., Novák, P., *Stable cycling of graphite in an ionic liquid based electrolyte*. *Chemical Communications* **2004**, 10, 2098-2099.
- [560] Q. Zhou, Henderson, W. A., Appetecchi, G. B., et al., *Physical and Electrochemical Properties of N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide Ionic Liquids: PY13FSI and PY14FSI*. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 13577-13580.
- [561] Y. Wang, Zaghib, K., Guerfi, A., et al., *Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials*. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 6346-6352.
- [562] V. Baranchugov, Markevich, E., Pollak, E., et al., *Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes*. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 796-800.
- [563] M. Ue, Tokuda, H., Kawai, T., et al., *Thermal Behavior of Ionic Liquid Electrolytes in Lithium-ion Cells*. *ECS Transactions* **2009**, 16, 173-181.
- [564] F. B. Dias, Plomp, L., Veldhuis, J. B. J., *Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries*. *Journal of Power Sources* **2000**, 88, 169-191.
- [565] A. Ghosh, Wang, C., Kofinas, P., *Block Copolymer Solid Battery Electrolyte with High Li-Ion Transference Number*. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157, A846-A849.
- [566] A. Ghosh, Kofinas, P., *Nanostructured block copolymer dry electrolyte*. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, 155, A428-A431.
- [567] C. Roux, Sanchez, J.-Y., *Ionic behaviour of alkaline complexes based on linear and crosslinked poly(oxypropylene)*. *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 953-957.
- [568] D. Saito, Ito, Y., Hanai, K., et al., *Carbon anode for dry-polymer electrolyte lithium batteries*. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 6172-6176.
- [569] J. M. Tarascon, Gozdz, A. S., Schmutz, C., et al., *Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries*. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 49-54.
- [570] C. Svanberg, Adebahr, J., Ericson, H., et al., *Diffusive and segmental dynamics in polymer gel electrolytes*. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, 11216-11221.
- [571] G. B. Appetecchi, Dautzenberg, G., Scrosati, B., *A New Class of Advanced Polymer Electrolytes and Their Relevance in Plastic-like, Rechargeable Lithium Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, 6-12.
- [572] G. Dautzenberg, Croce, F., Passerini, S., et al., *Characterization of PAN-Based Gel Electrolytes. Electrochemical Stability and Lithium Cyclability*. *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 538-542.
- [573] Y. Li, Fedkiw, P. S., *Effect of gel electrolytes containing silica nanoparticles on aluminum corrosion*. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 2471-2477.
- [574] J. Hassoun, Reale, P., Panero, S., et al., *Determination of the safety level of an advanced lithium ion battery having a nanostructured Sn-C anode, a high voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode, and a polyvinylidene fluoride-based gel electrolyte*. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 4194-4200.
- [575] Y.-S. Ye, Rick, J., Hwang, B.-J., *Ionic liquid polymer electrolytes*. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 2719-2743.
- [576] T. Echelmeyer, Meyer, H. W., van Wüllen, L., *Novel Ternary Composite Electrolytes: Li Ion Conducting Ionic Liquids in Silica Glass*. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 2280-2285.

- [577] K. Ueno, Yoshida, K., Tsuchiya, M., et al., *Glyme–Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids?* The Journal of Physical Chemistry B **2012**, 116, 11323-11331.
- [578] G.-y. Adachi, Imanaka, N., Aono, H., *Fast Li⁺ Conducting Ceramic Electrolytes*. Advanced Materials **1996**, 8, 127-135.
- [579] N. Kamaya, Homma, K., Yamakawa, Y., et al., *A lithium superionic conductor*. Nature Materials **2011**, 10, 682-686.
- [580] Y. Wang, Liu, Z., Huang, F., et al., *A Strategy to Improve the Overall Performance of the Lithium Ion-Conducting Solid Electrolyte Li_{0.36}La_{0.56-0.08}Ti_{0.97}Al_{0.03}O₃*. European Journal of Inorganic Chemistry **2008**, 2008, 5599-5602.
- [581] I. Front Edge Technology, NanoEnergy (TM) Front Edge Technology, Inc., <http://www.frontedgetechnology.com/tech.htm> (accessed 15.08.2013).
- [582] R. Sakamoto, Tatsumisago, M., Minami, T., *Preparation of Fast Lithium Ion Conducting Glasses in the System Li₂S–SiS₂–Li₃N*. The Journal of Physical Chemistry B **1999**, 103, 4029-4031.
- [583] A. Hayashi, Hama, S., Mizuno, F., et al., *Characterization of Li₂S–P₂S₅ glass-ceramics as a solid electrolyte for lithium secondary batteries*. Solid State Ionics **2004**, 175, 683-686.
- [584] N. Ohta, Takada, K., Zhang, L., et al., *Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification*. Advanced Materials **2006**, 18, 2226-2229.
- [585] A. Sakuda, Hayashi, A., Tatsumisago, M., *Interfacial observation between LiCoO₂ electrode and Li₂S–P₂S₅ solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy*. Chemistry of Materials **2010**, 22, 949-956.
- [586] K. Okita, Ikeda, K.-i., Sano, H., et al., *Stabilizing lithium plating-stripping reaction between a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte and copper thin film by platinum insertion*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 2135-2142.
- [587] X. Xu, Wen, Z., Yang, X., et al., *High lithium ion conductivity glass-ceramics in Li₂O–Al₂O₃–TiO₂–P₂O₅ from nanoscaled glassy powders by mechanical milling*. Solid State Ionics **2006**, 177, 2611-2615.
- [588] S. Kondo, Takada, K., Yamamura, Y., *New lithium ion conductors based on Li₂S–SiS₂ system*. Solid State Ionics **1992**, 53–56, Part 2, 1183-1186.
- [589] Y. Wang, Zhou, H., *A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O₂ from air for delivering energy*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 358-361.
- [590] S. Noh, Kim, J., Eom, M., et al., *Surface modification of LiCoO₂ with Li_{3x}La_{2/3}–xTiO₃ for all-solid-state lithium ion batteries using Li₂S–P₂S₅ glass–ceramic*. Ceramics International **2013**, 39, 8453-8458.
- [591] M. Klingler, Chu, W. F., Weppner, W., *Coulometric titration of substituted Li_xLa_{(2-x)/3}TiO₃*. Ionics **1997**, 3, 289-291.
- [592] R. Kanno, Murayama, M., *Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li₂S–GeS₂–P₂S₅ System*. Journal of The Electrochemical Society **2001**, 148, A742-A746.
- [593] K. H. Kim, Iriyama, Y., Yamamoto, K., et al., *Characterization of the interface between LiCoO₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ in an all-solid-state rechargeable lithium battery*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 764-767.
- [594] P. P. Prosini, Cardellini, F., *Outstanding Electrochemical Performance of Li₃N*; Rom, **2003**.
- [595] Y. Li, Han, J.-T., Wang, C.-A., et al., *Optimizing Li⁺ conductivity in a garnet framework*. Journal of Materials Chemistry **2012**, 22, 15357-15361.
- [596] Excellatron, Thin Film Batterie 10mAh, Excellatron, <http://www.excellatron.com/advantage.htm> (accessed 06.2013).
- [597] Li-Tec Battery GmbH & Co. KG, Li-Tec, HPI 6 High Power Zelle, Kamenz, **2012**.
- [598] Targray, Lithium-ion Battery Foils, www.targray.com (accessed 20.01.2012).
- [599] V. Mark W., *Primary current distribution in a thin-film battery. Application to power-density calculations for lithium batteries*. Journal of Electrostatics **1995**, 34, 61-85.
- [600] X. Meng, Song-Yul, C., Rahman, F., *Innovative Technologies for an Efficient and Reliable Electricity Supply (CITRES)*, 2010 IEEE Conference on, 27-29 Sept. 2010; **2010**; pp 309-316.

- [601] X. Zhang, Devine, T. M., *Identity of Passive Film Formed on Aluminum in Li-Ion Battery Electrolytes with LiPF₆*. Journal of The Electrochemical Society **2006**, 153, B344-B351.
- [602] C. Donner, *Kinetics of Electrochemical Phase Formation in Two-Dimensional Systems*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **2006**, 220, 265-304.
- [603] S.-T. Myung, Sasaki, Y., Sakurada, S., et al., *Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS*. Electrochimica Acta **2009**, 55, 288-297.
- [604] K. Kanamura, Okagawa, T., Takehara, Z., *Electrochemical oxidation of propylene carbonate (containing various salts) on aluminum electrodes*. Journal of Power Sources **1995**, 57, 119-23.
- [605] J. W. Braithwaite, Gonzales, A., Nagasubramanian, G., et al., *Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors*. Journal of The Electrochemical Society **1999**, 146, 448-456.
- [606] S.-T. Myung, Izumi, K., Komaba, S., et al., *Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries*. Chemistry of Materials **2005**, 17, 3695-3704.
- [607] H. Yang, Kwon, K., Devine, T. M., et al., *Aluminum Corrosion in Lithium Batteries An Investigation Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*. Journal of The Electrochemical Society **2000**, 147, 4399-4407.
- [608] T. C. Hyams, Go, J., Devine, T. M., *Corrosion of Aluminum Current Collectors in High-Power Lithium-Ion Batteries for Use in Hybrid Electric Vehicles*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, C390-C396.
- [609] X. Wang, Yasukawa, E., Mori, S., *Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes*. Electrochimica Acta **2000**, 45, 2677-2684.
- [610] S. K. Martha, Markevich, E., Burgel, V., et al., *A short review on surface chemical aspects of Li batteries: A key for a good performance*. Journal of Power Sources **2009**, 189, 288-296.
- [611] C. Peng, Yang, L., Zhang, Z., et al., *Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] amide ionic liquid electrolytes*. Journal of Power Sources **2007**, 173, 510-517.
- [612] R. Sharabi, Markevich, E., Borgel, V., et al., *In Situ FTIR Spectroscopy Study of Li/LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cells with Ionic Liquid-Based Electrolytes in Overcharge Condition*. Electrochemical and Solid-State Letters **2010**, 13, A32-A35.
- [613] K. Xu, Zhang, S., Jow, T. R., et al., *LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation*. Electrochemical and Solid-State Letters **2002**, 5, A26-A29.
- [614] J. Zhang, Xie, S., Wei, X., et al., *Lithium insertion in naturally surface-oxidized copper*. Journal of Power Sources **2004**, 137, 88-92.
- [615] D. Aurbach, Zaban, Z., *The application of EQCM to the study of the electrochemical behavior of propylene carbonate solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry **1995**, 393, 43-53.
- [616] M. Zhao, Dewald, H. D., Staniewicz, R. J., *Quantitation of the dissolution of the graphite-coated copper foil in lithium-ion battery electrolytes by flame atomic absorption spectroscopy*. Electrochimica Acta **2004**, 49, 677-681.
- [617] J. Kawakita, Kobayashi, K., *Anodic polarization behavior of copper in propylene carbonate*. Journal of Power Sources **2001**, 101, 47-52.
- [618] E. Skou, Yde-Andersen, R., Tohmas, J., *Anode Current Collector Corrosion in Li-Ion Batteries*. Electrochemical Society Proceedings **1998**, 97-18, 19-15.
- [619] T. Kawamura, Tanaka, T., Egashira, M., et al., *Methyl Difluoroacetate Inhibits Corrosion of Aluminum Cathode Current Collector for Lithium Ion Cells*. Electrochemical and Solid-State Letters **2005**, 8, A459-A463.
- [620] E. Quiroga-Gonzales, *Anode material for Li-ion batteries based on Si wire arrays prepared by a standard and economical electrochemical-chemical method*. Universität Kiel, Kraftwerk Batterie, Aachen, **2011**.
- [621] K. Gerasopoulos, McCarthy, M., Banerjee, P., et al., *Biofabrication methods for the patterned assembly and synthesis of viral nanotemplates*. Nanotechnology **2010**, 21, 055304-055314.

- [622] S.-T. Myung, Sasaki, Y., Saito, T., et al., *Passivation behavior of Type 304 stainless steel in a non-aqueous alkyl carbonate solution containing LiPF₆ salt*. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 5804-5812.
- [623] K. Zaghib, Mauger, A., Gendron, F., et al., *Magnetic studies of phospho-olivine electrodes in relation with their electrochemical performance in Li-ion batteries*. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 16-23.
- [624] C. Wang, Friedrich, S., Younkin, T. R., et al., *Neutral Nickel(II)-Based Catalysts for Ethylene Polymerization*. *Organometallics* **1998**, 17, 3149-3151.
- [625] G. M. Veith, Dudney, N. J., *Current Collectors for Rechargeable Li-Air Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 158, A658-A663.
- [626] X. H. Huang, Tu, J. P., Zhang, B., et al., *Electrochemical properties of NiO-Ni nanocomposite as anode material for lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources* **2006**, 161, 541-544.
- [627] S. Grugeon, Laruelle, S., Dupont, L., et al., *Combining Electrochemistry and Metallurgy for New Electrode Designs in Li-Ion Batteries*. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 5041-5047.
- [628] M. S. Yazici, Krassowski, D., Prakash, J., *Flexible graphite as battery anode and current collector*. *Journal of Power Sources* **2005**, 141, 171-176.
- [629] S. K. Martha, Kiggans, J. O., Nanda, J., et al., *Advanced Lithium Battery Cathodes Using Dispersed Carbon Fibers as the Current Collector*. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 158, A1060-A1066.
- [630] H.-C. Wu, Lee, E., Wu, N.-L., et al., *Effects of current collectors on power performance of Li₄Ti₅O₁₂ anode for Li-ion battery*. *Journal of Power Sources* **2012**, 197, 301-304.
- [631] H. Takashi, Patent, Current Collector for bipolar secondary Battery, WO2010JP69610 20101104 **2011**.
- [632] M. Kazuki, Hosaka, K., Shimoida, Y., et al., Patent, Bipolar battery current collector and bipolar battery, EP2408045A1, **2012**.
- [633] A. S. Claye, Fischer, J. E., Huffman, C. B., et al., *Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System*. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147, 2845-2852.
- [634] C. Delacourt, Safari, M., *Life Simulation of a Graphite/LiFePO₄ Cell under Cycling and Storage*. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, 159, A1283-A1291.
- [635] M. Dubarry, Liaw, B. Y., Chen, M.-S., et al., *Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells*. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 3420-3425.
- [636] A. J. Smith, Burns, J. C., Zhao, X., et al., *A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells*. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 158, A447-A452.
- [637] S. S. Zhang, *Electrochemical study of the formation of a solid electrolyte interface on graphite in a LiBC₂O₄F₂-based electrolyte*. *Journal of Power Sources* **2007**, 163, 713-718.
- [638] Y.-H. Chiang, Sean, W.-Y., Ke, J.-C., *Online estimation of internal resistance and open-circuit voltage of lithium-ion batteries in electric vehicles*. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 3921-3932.
- [639] T. Yoshida, Takahashi, M., Morikawa, S., et al., *Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, 153, A576-A582.
- [640] H. J. Ploehn, Ramadass, P., White, R. E., *Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells*. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, A456-A462.
- [641] S. S. Zhang, *The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery*. *Journal of Power Sources* **2006**, 161, 1385-1391.
- [642] B. Y. Liaw, Jungst, R. G., Nagasubramanian, G., et al., *Modeling capacity fade in lithium-ion cells*. *Journal of Power Sources* **2005**, 140, 157-161.
- [643] S. Brown, Mellgren, N., Vynnycky, M., et al., *Impedance as a Tool for Investigating Aging in Lithium-Ion Porous Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, 155, A320-A338.

- [644] E. Davis, Funk, D., Johnson, W.; *Internal Ohmic Measurements and their Relationship to Battery Capacity*; EPRI's ongoing technology evaluation; Washington, **2002**.
- [645] F. Huet, *A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries*. Journal of Power Sources **1998**, 70, 59-69.
- [646] Batteryuniversity, Why do Different Test Methods Provide Dissimilar Readings?, Cadex, <http://batteryuniversity.com/learn/article/why-do-different-test-methods-provide-dissimilar-readings> (accessed 28. August).
- [647] R. B. Wright, Christophersen, J. P., Motloch, C. G., et al., *Power fade and capacity fade resulting from cycle-life testing of Advanced Technology Development Program lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2003**, 119–121, 865-869.
- [648] M. Dubarry, Svoboda, V., Hwu, R., et al., *Capacity and power fading mechanism identification from a commercial cell evaluation*. Journal of Power Sources **2007**, 165, 566-572.
- [649] J. S. Xue, Wise, R. D., Zhang, X., et al., *Performance characteristics of Ultralife's solid polymer rechargeable batteries*. Journal of Power Sources **1999**, 80, 119-127.
- [650] M. Jo, Lee, Y.-K., Kim, K. M., et al., *Nanoparticle–Nanorod Core–Shell $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Cathodes with High Energy Density for Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A841-A845.
- [651] J. Gao, Li, J., Jiang, C., et al., *Controlled Preparation and Characterization of Spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A899-A902.
- [652] J. Mun, Yim, T., Park, K., et al., *Surface Film Formation on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Electrode in an Ionic Liquid Solvent at Elevated Temperature*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A453-A457.
- [653] J. H. Kim, Myung, S. T., Yoon, C. S., et al., *Comparative Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: $\text{Fd}3\text{m}$ and P4332* . Chemistry of Materials **2004**, 16, 906-914.
- [654] H. Xia, Meng, Y. S., Lu, L., et al., *Electrochemical Properties of Nonstoichiometric $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, A737-A743.
- [655] J.-H. Kim, Yoon, C. S., Myung, S.-T., et al., *Phase Transitions in $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ during Cycling at 5 V*. Electrochemical and Solid-State Letters **2004**, 7, A216-A220.
- [656] J. Demeaux, Caillon-Caravanier, M., Galiano, H., et al., *$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ /Electrolyte and Carbon Black/Electrolyte High Voltage Interfaces: To Evidence the Chemical and Electronic Contributions of the Solvent on the Cathode-Electrolyte Interface Formation*. Journal of The Electrochemical Society **2012**, 159, A1880-A1890.
- [657] N. P. W. Pieczonka, Liu, Z., Lu, P., et al., *Understanding Transition Metal Dissolution Behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C **2013**, 117, 15947-15957.
- [658] K.-C. Jiang, Xin, S., Lee, J.-S., et al., *Improved kinetics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material through reduced graphene oxide networks*. Physical Chemistry Chemical Physics **2012**, 14, 2934-2939.
- [659] A. Funabiki, Inaba, M., Ogumi, Z., et al., *Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder*. Journal of The Electrochemical Society **1998**, 145, 172-178.
- [660] P. Johansson, Nilsson, H., Jacobsson, P., et al., *Novel Huckel stabilised azole ring-based lithium salts studied by *ab initio* Gaussian-3 theory*. Physical Chemistry Chemical Physics **2004**, 6, 895-899.
- [661] L. Niedzicki, Kasprzyk, M., Kuziak, K., et al., *Modern generation of polymer electrolytes based on lithium conductive imidazole salts*. Journal of Power Sources **2009**, 192, 612-617.
- [662] M.-S. Shin, Park, J.-S., *Preparation and characterization of Nafion composite membranes containing 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate*. Journal of the Korean Electrochemical Society **2012**, 15, 35-40.
- [663] S. Seki, Serizawa, N., Hayamizu, K., et al., *Physicochemical and Electrochemical Properties of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate*

- and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetracyanoborate. Journal of The Electrochemical Society **2012**, 159, A967-A971.
- [664] D. R. MacFarlane, Forsyth, S. A., Golding, J., et al., *Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion*. Green Chemistry **2002**, 4, 444-448.
- [665] Y. Yoshida, Muroi, K., Otsuka, A., et al., *1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure*. Inorganic Chemistry **2004**, 43, 1458-1462.
- [666] W. Ogihara, Yoshizawa, M., Ohno, H., *Novel Ionic Liquids Composed of Only Azole Ions*. Chemistry Letters **2004**, 33, 1022-1023.
- [667] S. Kitaoka, Nobuoka, K., Yoshiwa, N., et al., *Preparation and Properties of Low Viscous Triazolate-based Ionic Liquids Containing Two Cyano Groups*. Chemistry Letters **2010**, 39, 1142-1143.
- [668] C. Herriot, Khatun, S., Fox, E. T., et al., *Diffusion Coefficients from ^{13}C PGSE NMR Measurements—Fluorine-Free Ionic Liquids with the DCTA⁻ Anion*. The Journal of Physical Chemistry Letters **2012**, 3, 441-444.
- [669] T. Bergholz; Diplomarbeit, Synthese und Charakterisierung neuer ionischer Flüssigkeiten, Phillips-Universität Marburg, Marburg, **2010**.
- [670] T. Bergholz, Sundermeyer, J., *Synthesis and Characterization of novel 5-Cyanotetrazolide based Ionic Liquids* Chemistry - A European Journal **2014**, to be published.
- [671] C. Schreiner, Zugmann, S., Hartl, R., et al., *Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plott*. Journal of Chemical & Engineering Data **2009**, 55, 1784-1788.
- [672] J. Jin, Li, H. H., Wei, J. P., et al., *Li/LiFePO₄ batteries with room temperature ionic liquid as electrolyte*. Electrochemistry Communications **2009**, 11, 1500-1503.
- [673] L. Zhao, Yamaki, J.-i., Egashira, M., *Analysis of SEI formed with cyano-containing imidazolium-based ionic liquid electrolyte in lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources **2007**, 174, 352-358.
- [674] C. Electronic, Vision, AGM lead acid battery, CP1270, **2012**.
- [675] Panasonic Batteries, Panasonic Batteries, VRLA Handbook, VRLA Batteries - LC-CA1215P, **2012**.
- [676] Hawker, Hawker, Genesis Selection Guide, Warrensburg, **2000**.
- [677] C.-H. Dustmann, *Advances in ZEBRA batteries*. Journal of Power Sources **2004**, 127, 85-92.
- [678] M. D. Levi, Levi, E., Aurbach, D., et al., *On the correlation between the electroanalytical behavior and crystallographic features of Li-intercalation electrodes*. Journal of Power Sources **2001**, 97-98, 525-528.
- [679] J. Cho, Jung, H., Park, Y., et al., *Electrochemical Properties and Thermal Stability of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{CO}_x\text{O}_2$ Cathode Materials*. Journal of The Electrochemical Society **2000**, 147, 15-20.
- [680] G. X. Wang, Lindsay, M. J., Ionescu, M., et al., *Physical and electrochemical characterization of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ thin-film electrodes deposited by laser ablation*. Journal of Power Sources **2001**, 97-98, 298-302.
- [681] Y. D. Zhong, Zhao, X. B., Cao, G. S., et al., *Characterization of particulate sol-gel synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via maleic acid assistance with different solvents*. Journal of Alloys and Compounds **2006**, 420, 298-305.
- [682] X. Rui, Zhao, X., Lu, Z., et al., *Olivine-Type Nanosheets for Lithium Ion Battery Cathodes*. ACS Nano **2013**, 7, 5637-5646.
- [683] J. Xie, Imanishi, N., Zhang, T., et al., *Li-ion diffusion kinetics in LiCoPO_4 thin films deposited on NASICON-type glass ceramic electrolytes by magnetron sputtering*. Journal of Power Sources **2009**, 192, 689-692.
- [684] Z. Su, *Electrochemical impedance spectrum of LiMnO_2 as cathode materials for lithium-ion batteries*. 化学通报 **2009**, 72, 993.
- [685] A. Ito, Li, D., Lee, Y., et al., *Influence of Co substitution for Ni and Mn on the structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$* . Journal of Power Sources **2008**, 185, 1429-1433.

- [686] X. Zhang, Mauger, A., Lu, Q., et al., *Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ by wet-chemical method*. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6440-6449.
- [687] R. Amin, Maier, J., Balaya, P., et al., *Ionic and electronic transport in single crystalline LiFePO_4 grown by optical floating zone technique*. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 1683-1687.
- [688] R. Amin, Balaya, P., Maier, J., *Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO_4 Single Crystals*. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2007**, 10, A13-A16.
- [689] X.-C. Tang, Pan, C.-Y., He, L.-P., et al., *A novel technique based on the ratio of potentio-charge capacity to galvanic-charge capacity (RPG) for determination of the diffusion coefficient of intercalary species within insertion-host materials: theories and experiments*. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 3113-3119.
- [690] T. Uchida, Morikawa, Y., Ikuta, H., et al., *Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Fiber*. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, 2606-2610.
- [691] H. Yang, Bang, H. J., Prakash, J., *Evaluation of Electrochemical Interface Area and Lithium Diffusion Coefficient for a Composite Graphite Anode*. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, A1247-A1250.
- [692] M. D. Levi, Markevich, E., Aurbach, D., *The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite*. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 7420-7427.
- [693] D. Wu, *Kinetic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material synthesized by the solid-state method*. *Ionics* **2012**, 18, 559-564.
- [694] T.-F. Yi, Xie, Y., Jiang, L.-J., et al., *Advanced electrochemical properties of Mo-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for power lithium ion battery*. *RSC Advances* **2012**, 2, 3541-3547.
- [695] R. Ruffo, Hong, S. S., Chan, C. K., et al., *Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes*. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 11390-11398.
- [696] N. Dimov, Fukuda, K., Umeno, T., et al., *Characterization of carbon-coated silicon: Structural evolution and possible limitations*. *Journal of Power Sources* **2003**, 114, 88-95.
- [697] T. L. Kulova, Skundin, A. M., Pleskov, Y. V., et al., *Lithium intercalation in thin amorphous-silicon films*. *Russian Journal of Electrochemistry* **2006**, 42, 363-369.
- [698] N. Ding, Xu, J., Yao, Y. X., et al., *Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si*. *Solid State Ionics* **2009**, 180, 222-225.
- [699] A. Arenst Andreas, Joong Kee, L., *A study of Li-ion diffusion kinetics in the fullerene-coated Si anodes of lithium ion batteries*. *Physica Scripta* **2010**, 2010, 014013.
- [700] H. Yildirim, Greeley, J. P., Sankaranarayanan, S. K. R. S., *The effect of concentration on Li diffusivity and conductivity in rutile TiO_2* . *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 4565-4576.
- [701] D. W. Dees, Kawauchi, S., Abraham, D. P., et al., *Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode*. *Journal of Power Sources* **2009**, 189, 263-268.
- [702] C. V. Ramana, Zaghib, K., Julien, C. M., *Synthesis, structural and electrochemical properties of pulsed laser deposited $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ films*. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, 1310-1315.
- [703] L. A. Montoro, Rosolen, J. M., *The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$* . *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 3243-3249.
- [704] J. Lin, Mu, D., Jin, Y., et al., *Li-rich layered composite $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ synthesized by a novel approach as cathode material for lithium ion battery*. *Journal of Power Sources* **2013**, 230, 76-80.
- [705] C. J. Jafta, Ozoemena, K. I., Mathe, M. K., et al., *Synthesis, characterisation and electrochemical intercalation kinetics of nanostructured aluminium-doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery*. *Electrochimica Acta* **2012**, 85, 411-422.
- [706] J. Sugiyama, Mukai, K., Nozaki, H., et al., *Antiferromagnetic spin structure and lithium ion diffusion in Li_2MnO_3 probed by $\mu\text{-SR}$* . *Physical Review B* **2013**, 87, 024409/1-024409/11.

- [707] A. Izadi-Najafabadi, Futaba, D. N., Iijima, S., et al., *Ion Diffusion and Electrochemical Capacitance in Aligned and Packed Single-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of the American Chemical Society **2010**, 132, 18017-18019.
- [708] P. Biensan, Simon, B., Pérès, J. P., et al., *On safety of lithium-ion cells*. Journal of Power Sources **1999**, 81-82, 906-912.
- [709] H. S. Liu, Zhang, Z. R., Gong, Z. L., et al., *Origin of Deterioration for LiNiO₂ Cathode Material during Storage in Air*. Electrochemical and Solid-State Letters **2004**, 7, A190-A193.
- [710] K. Kikuya, Ueda, M., Yamamoto, H. (2009) *Cathode Materials: LiNiO₂ and Related Compounds* Lithium Ion Batteries, Yoshido, Springer Science, pp 315-322.
- [711] T. Ohzuku, Makimura, Y., *Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries*. Chemistry Letters **2001**, 30, 642-643.
- [712] S. C. Yin, Rho, Y. H., Swainson, I., et al., *X-ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re-Intercalation in Li_{1-x}Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (x = 0 - 1)*. Chemistry of Materials **2006**, 18, 1901-1910.
- [713] J. C. Hunter, *Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ-MnO₂*. Journal of Solid State Chemistry **1981**, 39, 142-147.
- [714] J.-H. Lee, Lee, S., Paik, U., et al., *Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance*. Journal of Power Sources **2005**, 147, 249-255.
- [715] C.-K. Back, Prakash, J., *Consideration of carbon structure effect on thermal stability of carbon anode for Li ion rechargeable batteries*. Thermochimica Acta **2011**, 520, 93-98.
- [716] C. Y. Ouyang, Zhong, Z. Y., Lei, M. S., *Ab initio studies of structural and electronic properties of Li₄Ti₅O₁₂ spinel*. Electrochemistry Communications **2007**, 9, 1107-1112.
- [717] D. Wang, Choi, D., Yang, Z., et al., *Synthesis and Li-Ion Insertion Properties of Highly Crystalline Mesoporous Rutile TiO₂*. Chemistry of Materials **2008**, 20, 3435-3442.
- [718] H. Ishihara, Fujino, T., Patent, Lithium secondary batteries with long cycle life, their anodes, and anode active masses containing Sn, Fe, and C, US 8241793 B2, **2007**.
- [719] B. A. Boukamp, Lesh, G. C., Huggins, R. A., *All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix*. Journal of The Electrochemical Society **1981**, 128, 725-729.
- [720] V. P. Reddy, Smart, M. C., Chin, K. B., et al., *NMR Spectroscopic, CV, and Conductivity Studies of Propylene Carbonate-Based Electrolytes Containing Various Lithium Salts*. Electrochemical and Solid-State Letters **2005**, 8, A294-A298.
- [721] M. Xu, Xiao, A., Yang, L., et al., *Novel Electrolyte for Lithium Ion Batteries: Lithium Tetrafluorooxalatophosphate (LiPF₄C₂O₄)*. ECS Transactions **2009**, 16, 3-11.
- [722] M. Xu, Xiao, A., Li, W., et al., *Investigation of Lithium Tetrafluorooxalatophosphate [LiPF₄(C₂O₄)] as a Lithium-Ion Battery Electrolyte for Elevated Temperature Performance*. Journal of The Electrochemical Society **2010**, 157, A115-A120.
- [723] M. Xu, Zhou, L., Chalasani, D., et al., *Investigation of the Solid Electrolyte Interphase on MCMB and NG Electrodes in Lithium Tetrafluorooxalatophosphate [LiPF₄C₂O₄] Based Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society **2011**, 158, A1202-A1206.
- [724] J. Li, Daniel, C., Wood, D., *Materials processing for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources **2011**, 196, 2452-2460.
- [725] W. Xu, Angell, C. A., *Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions*. Electrochemical and Solid-State Letters **2001**, 4, E1-E4.
- [726] W. Lu, Chen, Z., Joachin, H., et al., *Thermal and electrochemical characterization of MCMB/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ using LiBoB as an electrolyte additive*. Journal of Power Sources **2007**, 163, 1074-1079.
- [727] J. Jiang, Dahn, J. R., *Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC₆*. Electrochimica Acta **2004**, 49, 4599-4604.
- [728] S. Zugmann, Fleischmann, M., Amereller, M., et al., *Salt Diffusion Coefficients, Concentration Dependence of Cell Potentials, and Transference Numbers of Lithium Difluoromono(oxalato)borate-Based Solutions*. Journal of Chemical & Engineering Data **2011**, 56, 4786-4789.
- [729] M. H. Fu, Huang, K. L., Liu, S. Q., et al., *Lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate propylene carbonate ethyl(methyl) carbonate electrolyte for LiMn₂O₄ cathode*. Journal of Power Sources **2010**, 195, 862-866.

- [730] A. Xiao, Yang, L., Lucht, B. L., et al., *Examining the Solid Electrolyte Interphase on Binder-Free Graphite Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society **2009**, 156, A318-A327.
- [731] H. Zhou, Fang, Z., Li, J., *LiPF₆ and lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + dimethyl carbonate + ethyl(methyl)carbonate electrolyte for Li₄Ti₅O₁₂ anode*. Journal of Power Sources **2013**, 230, 148-154.
- [732] J. Scheers, Pitawala, J., Thebault, F., et al., *Ionic liquids and oligomer electrolytes based on the B(CN)₄⁻ anion; ion association, physical and electrochemical properties*. Physical Chemistry Chemical Physics **2011**, 13, 14953-14959.
- [733] J. Scheers, Niedzicki, L., Zukowska, G. Z., et al., *Ion-ion and ion-solvent interactions in lithium imidazolid electrolytes studied by Raman spectroscopy and DFT models*. Physical Chemistry Chemical Physics **2011**, 13, 11136-11147.
- [734] L. Niedzicki, Żukowska, G. Z., Bukowska, M., et al., *New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta **2010**, 55, 1450-1454.
- [735] L. Werblan, Bałkowska, A., *Concentrated electrolyte solutions in organic solvents. Their specific conductance and analysis of Casteel—Amis equation*. Journal of Electroanalytical Chemistry **1993**, 354, 25-38.
- [736] B. Wu, Ren, Y., Mu, D., et al., *Enhanced low temperature performance of LiFePO₄ cathode with electrolyte modification*. International Journal of Electrochemical Science **2013**, 8, 8502-8512.
- [737] N. Giroud, Rouault, H., Rouillon, F., Patent, Liquid electrolyte for a lithium battery, containing a quaternary mixture of non-aqueous organic solvents FR2976736 (A1) **2012**.
- [738] J.-C. Lassegues, Grondin, J., Talaga, D., *Lithium solvation in bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics **2006**, 8, 5629-5632.
- [739] A. Noda, Watanabe, M., *Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts*. Electrochimica Acta **2000**, 45, 1265-1270.
- [740] D. R. McFarlane, Sun, J., Golding, J., et al., *High conductivity molten salts based on the imide ion*. Electrochimica Acta **2000**, 45, 1271-1278.
- [741] T. Yim, Lee, H. Y., Kim, H.-J., et al., *Synthesis and properties of pyrrolidinium and piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids with allyl substituents*. Bulletin of the Korean Chemical Society **2007**, 28, 1567-1572.
- [742] W. Xu, Belieres, J.-P., Angell, C. A., *Ionic Conductivity and Electrochemical Stability of Poly[oligo(ethylene glycol)oxalate]-Lithium Salt Complexes*. Chemistry of Materials **2001**, 13, 575-580.
- [743] G. B. Appetecchi, Scaccia, S., Passerini, S., *Investigation on the Stability of the Lithium-Polymer Electrolyte Interface*. Journal of The Electrochemical Society **2000**, 147, 4448-4452.
- [744] S. Y. An, Jeong, I. C., Won, M. S., et al., *Effect of additives in PEO/PAA/PMAA composite solid polymer electrolytes on the ionic conductivity and Li ion battery performance*. Journal of Applied Electrochemistry **2009**, 39, 1573-1578.
- [745] K. M. Abraham, Choe, H. S., Pasquariello, D. M., *Polyacrylonitrile electrolyte-based Li ion batteries*. Electrochimica Acta **1998**, 43, 2399-2412.
- [746] Z. Zhong, Cao, Q., Jing, B., et al., *Novel electrospun PAN-PVC composite fibrous membranes as polymer electrolytes for polymer lithium-ion batteries*. Ionics **2012**, 18, 853-859.
- [747] A. Subramania, Sundaram, N. T. K., Priya, A. R., et al., *Preparation of a microporous gel polymer electrolyte with a novel preferential polymer dissolution process for Li-ion batteries*. Journal of Applied Polymer Science **2005**, 98, 1891-1896.
- [748] Y. Huai, Gao, J., Deng, Z., et al., *Preparation and characterization of a special structural poly(acrylonitrile)-based microporous membrane for lithium-ion batteries*. Ionics **2010**, 16, 603-611.
- [749] A. Subramania, Sundaram, N. T. K., Kumar, G. V., *Structural and electrochemical properties of micro-porous polymer blend electrolytes based on PVdF-co-HFP-PAN for Li-ion battery applications*. Journal of Power Sources **2006**, 153, 177-182.

- [750] N. T. K. Sundaram, Vasudevan, T., Subramania, A., *Alternating-current impedance and chronoamperometry studies of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)–polyacrylonitrile-based microporous polymer blend electrolytes prepared by a phase-inversion technique*. Journal of Applied Polymer Science **2007**, 105, 2830-2836.
- [751] M. Sivakumar, Subadevi, R., Muthupradeepa, R., *Studies on the effect of dispersoid(ZrO_2) in PVdF-co-HFP based gel polymer electrolytes*. AIP Conference Proceedings **2013**, 1536, 857-858.
- [752] L. Persi, Croce, F., Scrosati, B., *A $LiTi_2O_4$ - $LiFePO_4$ novel lithium-ion polymer battery*. Electrochemistry Communications **2002**, 4, 92-95.
- [753] C.-G. Wu, Lu, M.-I., Tsai, C.-C., et al., *PVdF-HFP/metal oxide nanocomposites: The matrices for high-conducting, low-leakage porous polymer electrolytes*. Journal of Power Sources **2006**, 159, 295-300.
- [754] S. Ramesh, Ang, G. P., *Impedance and FTIR studies on plasticized PMMA- $LiN(CF_3SO_2)_2$ nanocomposite polymer electrolytes*. Ionics **2010**, 16, 465-473.
- [755] M. Deka, Kumar, A., *Enhanced electrical and electrochemical properties of PMMA-clay nanocomposite gel polymer electrolytes*. Electrochimica Acta **2010**, 55, 1836-1842.
- [756] N. H. Idris, Rahman, M. M., Wang, J.-Z., et al., *Microporous gel polymer electrolytes for lithium rechargeable battery application*. Journal of Power Sources **2012**, 201, 294-300.
- [757] A. Unemoto, Iwai, Y., Mitani, S., et al., *Electrical conductivity and dynamics of quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces*. Solid State Ionics **2011**, 201, 11-20.
- [758] M. Wetjen, Navarra, M. A., Panero, S., et al., *Composite Poly(ethylene oxide) Electrolytes Plasticized by N-Alkyl-N-butylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide for Lithium Batteries*. ChemSusChem **2013**, 6, 1037-1043.
- [759] G. P. Pandey, Hashmi, S. A., *Performance of solid-state supercapacitors with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate based gel polymer electrolyte and modified MWCNT electrodes*. Electrochimica Acta **2013**, 105, 333-341.
- [760] G. P. Pandey, Hashmi, S. A., *Ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate-based gel polymer electrolyte for electrochemical capacitors*. Journal of Materials Chemistry A **2013**, 1, 3372-3378.
- [761] M. Patel, Gnanavel, M., Bhattacharyya, A. J., *Utilizing an ionic liquid for synthesizing a soft matter polymer "gel" electrolyte for high rate capability lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry **2011**, 21, 17419-17424.
- [762] M. Rao, Geng, X., Liao, Y., et al., *Preparation and performance of gel polymer electrolyte based on electrospun polymer membrane and ionic liquid for lithium ion battery*. Journal of Membrane Science **2012**, 399-400, 37-42.
- [763] W. C. West, Whitacre, J. F., Lim, J. R., *Chemical stability enhancement of lithium conducting solid electrolyte plates using sputtered LiPON thin films*. Journal of Power Sources **2004**, 126, 134-138.
- [764] X. Yu, Bates, J. B., G. E. Jellison, J., et al., *A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride*. Journal of The Electrochemical Society **1997**, 144, 524-532.
- [765] Y. Iriyama, Kako, T., Yada, C., et al., *Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface*. Solid State Ionics **2005**, 176, 2371-2376.
- [766] L. Puech, Cantau, C., Vinatier, P., et al., *Elaboration and characterization of a free standing LiSICON membrane for aqueous lithium–air battery*. Journal of Power Sources **2012**, 214, 330-336.
- [767] J. S. Thokchom, Kumar, B., *Water Durable Lithium Ion Conducting Composite Membranes from the Li_2O - Al_2O_3 - TiO_2 - P_2O_5 Glass-Ceramic*. Journal of The Electrochemical Society **2007**, 154, A331-A336.
- [768] J. Fu, *Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li_2O --- Al_2O_3 --- TiO_2 --- P_2O_5* . Solid State Ionics **1997**, 96, 195-200.

- [769] K. Nakajima, Lithium Ion Conductive Glass Ceramics: Properties and Application in Lithium Metal Batteries, Symposium Energy Storage Beyond Lithium Ion, OHARA-Inc, OHARA-Inc, Rancho Santa Margarita, **2010**.
- [770] F. Mizuno, Hayashi, A., Tadanaga, K., et al., *High lithium ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$* . Solid State Ionics **2006**, 177, 2721-2725.
- [771] T. Ohtomo, Hayashi, A., Tatsumisago, M., et al., *All-solid-state batteries with $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass electrolytes synthesized by two-step mechanical milling*. Journal of Solid State Electrochemistry **2013**, 17, 2551-2557.
- [772] N. Aotani, Iwamoto, K., Takada, K., et al., *Synthesis and electrochemical properties of lithium ion conductive glass, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{Li}_2\text{SSiS}_2$* . Solid State Ionics **1994**, 68, 35-39.
- [773] T. Lapp, Skaarup, S., Hooper, A., *Ionic conductivity of pure and doped Li_3N* . Solid State Ionics **1983**, 11, 97-103.
- [774] Y. Inaguma, Lique, C., Itoh, M., et al., *High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate*. Solid State Communications **1993**, 86, 689-693.
- [775] A. Morata-Orrantia, García-Martín, S., Alario-Franco, M. Á., *Optimization of Lithium Conductivity in La/Li Titanates*. Chemistry of Materials **2003**, 15, 3991-3995.
- [776] H. Geng, Lan, J., Mei, A., et al., *Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ with different lithium contents*. Electrochimica Acta **2011**, 56, 3406-3414.
- [777] X. M. Wu, Li, X. H., Zhang, Y. H., et al., *Synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ by sol-gel technique*. Materials Letters **2004**, 58, 1227-1230.
- [778] A. Hayashi, Hama, S., Minami, T., et al., *Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses*. Electrochemistry Communications **2003**, 5, 111-114.

10 Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung für Elektrochemische Verfahrenstechnik, IEK-3 im Rahmen der "Energiespeicher- und Wasserstoff-Initiative" entstanden, für dessen Förderung ich der Helmholtz-Gemeinschaft dankbar bin.

Meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEK-3, Herrn Prof. Dr. Detlef Stolten danke ich für die interessante Aufgabenstellung sowie seine konstruktive fachliche Betreuung. Den Herren Prof. Dr. Eckhard Spohr und Prof. Dr. Stefan Pischinger danke ich für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Ausdrücklich möchte ich mich bei Herrn Dr. Carsten Korte für die fachliche Betreuung, die interessanten Diskussionen und die Unterstützung während der gesamten Dissertation bedanken.

Klaus Wedlich, der die Schlagkraft der Batteriegruppe mindestens verdoppelt hat sowie Dr. Tabea Mandt und Johannes Keppner, die mir während der gemeinsamen Zeit im Büro großartige Kollegen und Freunde waren, danke ich ebenfalls. Dr. Jürgen Wackerl, Dr. Klaus Wippermann, Katja Klafki, Dr. Helmut Echsler möchte ich für die anregenden Diskussionen und die Durchführung zahlreicher Analysen danken.

Außerdem gilt mein Dank Dr. Thomas Grube für die Hilfestellungen bei der Systemanalyse und der Betreuung einiger der jungen Wissenschaftler, die ihre Master-, Bachelor und Studienarbeiten während meiner Zeit angefertigt haben. Dazu zählen Theodor Nuñez, Jiaqi Qian, Deepika Deepika, Qi Xu, Alec DeKeraty, Mathew Willkins und Murong Dong, denen ich hiermit ebenfalls herzlich danke.

Zudem möchte ich den Kollegen im Batteriegeschäft Marie Guin, Marco Prill, allen BaDocs, Dr. Sven Uhlenbruck und Dr. Frank Tietz in einem Zuge mit Jochen Linssen und Dr. Peter Stenzel danken. Dr. Benedikt Huber, Prof. Jörg Sundermeyer und Prof. Bernhard Roling, die mir im Rahmen der Charakterisierung von Ionischen Flüssigkeiten halfen, möchte ich ebenfalls danken. Im Rahmen der Entwicklung der Magnetographie waren Herr Dr. Hans Lustfeld und Prof. Dr. Martin Reißel kritische Gesprächspartner, denen ich ebenfalls danke. Den Kollegen Prof. Dr. Ludger Blum, Nicola Kimiaie, Dr. Jörg Wilhelm, und Michael Hehemann möchte ich ebenfalls danken. Auch den Kollegen, die ich am MEET-Batterieforschungszentrum kennen gelernt habe, dabei vor allem Prof. Dr. Martin Winter, Dr. René Schmitz, vor allem aber auch Dr. Martina Nadjerna spreche ich hiermit meinen Dank aus.

Martin Robinius, mit dem ich eine tolle Zeit in Südkorea verbrachte, danke ich an dieser Stelle. Ebenso gebührt mein Dank Dr. Andreas Löhmer, Dr. Anne Majerus und allen anderen Doktoranden des IEK-3.

Für die zahlreichen Stunden der Korrektur möchte ich Dorothee Göller, Corinne Göller, Traugott Wurster sowie meiner Frau und meiner Mutter herzlich danken. Da nicht nur die fachliche Hilfe sondern auch die moralische eine große Bedeutung hat, möchte ich zudem Dävid Behler, Fabian Schröder, Benjamin Göller und all den anderen Freunden danken, die die drei Jahre der Dissertation zu einer unvergesslichen, schönen Zeit gemacht haben.

Meinen Brüdern, Jan und Lars Bergholz die ebenfalls eine gute Weile mit mir am Forschungszentrum Jülich verbracht haben sowie meinen Eltern Gisela und Hans-Jörg Bergholz gilt ebenfalls mein Dank. Meiner Frau Margarete Bergholz gilt mein herzlichster Dank. Ohne ihre stete Unterstützung hätte ich die Arbeit nicht fertig stellen können.

Band / Volume 262

Very High Cycle Fatigue Behavior of Riblet Structured High Strength Aluminum Alloy Thin Sheets

S. Stille (2015), XII, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-054-8

Band / Volume 263

The role of soil heterogeneity on field scale evapotranspiration: 3D integrative modelling and upscaling of root water uptake

K. Huber (2015), xii, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-057-9

Band / Volume 264

Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle

T. Mandt (2015), iii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-058-6

Band / Volume 265

Cluster analysis of European surface ozone observations for evaluation of MACC reanalysis data

O. Lyapina (2015), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-060-9

Band / Volume 266

Real-time quantification of oxygen isotope exchange between carbon dioxide and leaf/soil water in terrestrial ecosystems with laser-based spectroscopy

L. Gangi (2015), XX, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-061-6

Band / Volume 267

Secondary Uranium Phases of Spent Nuclear Fuel – CoXnite, USiO_4 , and Studtite, $\text{UO}_4\text{H}_2\text{O}$ – Synthesis, Characterization, and Investigations Regarding Phase Stability

S. Labs (2015), 153, xlii pp

ISBN: 978-3-95806-063-0

Band / Volume 268

Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie

A. Otto (2015), viii, 272 pp

ISBN: 978-3-95806-064-7

Band / Volume 269

**Energetische und wirtschaftliche Optimierung
eines membranbasierten Oxyfuel-Dampfkraftwerkes**

Y. Nazarko (2015), IV, 337 pp

ISBN: 978-3-95806-065-4

Band / Volume 270

**Investigation of light propagation in thin-film silicon solar cells
by dual-probe scanning near-field optical microscopy**

S. Lehnen (2015), 120 pp

ISBN: 978-3-95806-066-1

Band / Volume 271

**Characterization of soil water content variability at the catchment scale
using sensor network and stochastic modelling**

W. Qu (2015), XVI, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-067-8

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

**Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung
zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen**

T. Keuter (2015), XII, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-069-2

Band / Volume 274

Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels

A. Jacob (2015), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-070-8

Band / Volume 275

**Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:
Benchmarking und experimentelle Umsetzung**

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp

ISBN: 978-3-95806-071-5

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 275
ISBN 978-3-95806-071-5**

